

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jean DEMARQUAY

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE L'EAU DE CONSTITUTION ET D'ADSORPTION
DES OXYDES ISOLANTS (GEL DE SILICE, ALUMINE GAMMA).

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Avril 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER

A. PACAULT

B. IMELIK

J. FRAISSARD

Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3°)

1967

THÈSES

Présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jean DEMARQUAY

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE L'EAU DE CONSTITUTION ET D'ADSORPTION
DES OXYDES ISOLANTS (GEL DE SILICE, ALUMINE GAMMA).

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Avril 1967 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE

Président

S. TEICHNER

A. PACAULT

B. IMELIK

J. FRAISSARD

} Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3^e)

1967

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie

MM. MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552601_0014

Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique-électricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie minérale
MM. AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mlle LAMOURE	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU	Analyse numérique
ENAY	Géologie
BERTHET	Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN	Biologie animale
DELMAU	Physique
EL BAZ	Physique-électricité
FONTANGES	Physiologie
HUET	Chimie C.P.E.M.

Maître de conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

-oOo-

A Monsieur le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur
la Catalyse

En témoignage de mon profond respect
et de ma vive gratitude.

A Monsieur B. IMELIK

Directeur de Recherches
au Centre National de la Recherche Scientifique

En témoignage de mon respect et
de ma reconnaissance

A Monsieur J. FRAISSARD

Maître-assistant à la Faculté des Sciences
de Paris

En témoignage de ma sincère
gratitude.

A la mémoire de mon frère

A mon père

A ma mère

A ma soeur

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut de Recherche sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui.

Nous sommes heureux d'exprimer notre vive reconnaissance à Monsieur IMELIK, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour l'intérêt constant qu'il a manifesté à notre travail. Il a judicieusement orienté le cours de nos recherches et ses conseils nous ont été précieux.

Monsieur FRAISSARD, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Paris, n'a cessé de nous prodiguer ses conseils et ses suggestions. Qu'il trouve ici le témoignage de notre sincère reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a suivi nos travaux et pour l'intérêt qu'il a apporté à la critique et à l'interprétation de nos résultats.

Parrainant cette étude, Monsieur PACAULT, Correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, a su montrer son intérêt et nous a encouragé. Qu'il veuille bien agréer l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous remercions Monsieur le Professeur TEICHNER pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Nous remercions également Monsieur NACCACHE, Chargé de Recherche au C.N.R.S., de l'aide efficace dont il nous a toujours si aimablement fait bénéficier.

Le présent travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous sommes heureux de témoigner notre reconnaissance à cet Organisme.

Il nous est tout spécialement agréable de remercier Monsieur DUTEL dont l'aide efficace dans l'enregistrement des spectres de résonance nous a été d'un précieux concours.

Nous ne saurions oublier enfin tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire pour le climat d'agréable sympathie qu'ils ont su créer et pour la collaboration dont beaucoup nous ont fait bénéficier.

-oOo-

INTRODUCTION

=====

INTRODUCTION

Ce n'est que depuis une quinzaine d'années que les physiciens et les chimistes ont commencé à se préoccuper des interactions pouvant exister entre l'eau et les solides actifs. Jusqu'alors, seule la nature de l'eau contenue dans les cristaux hydratés avait retenu l'attention des chercheurs. En outre, les méthodes physiques comme la spectroscopie infra-rouge (1), les rayons X (2), et pour les substances diamagnétiques la résonance magnétique nucléaire (3 à 43) ont montré que l'eau perdue par certains solides, lors d'un traitement thermique, ne préexiste pas nécessairement dans ceux-ci. Ainsi, l'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est en réalité un hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$.

De plus, certains solides cristallisés possèdent un excès d'eau par rapport à leur formule stoechiométrique. C'est le cas par exemple pour la boehmite (44 à 46).

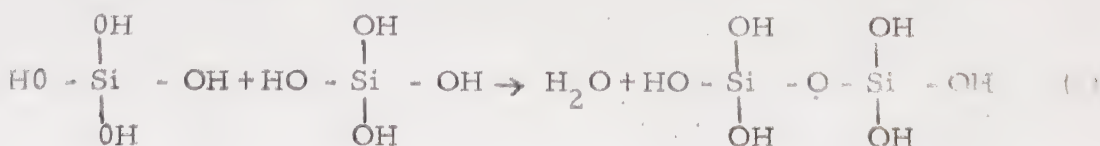
Les solides divisés, tels les gels de silice (47), l'alumine (48 à 50), etc., ne sont jamais anhydres à température ambiante. Les physicochimistes ont été amenés à distinguer l'eau adsorbée de l'eau de constitution. Ils ont constaté que la première peut être totalement éliminée sous vide à température ambiante ou, plus rapidement, en chauffant le solide sous vide à 150°C environ. C'est la raison pour laquelle les chercheurs appellent par convention eau adsorbée l'eau éliminée par traitement sous vide à 150°C . L'eau restant dans le solide dans ces conditions est appelée eau de constitution. Elle commence à être éliminée aux environs de 200°C sous vide, mais il faut en général des températures de l'ordre de 1000°C sous vide pour que le solide soit complètement anhydre.

Si la nature de l'eau physiquement adsorbée sur les gels non traités est assez bien connue (les forces de VAN DER WAALS sont responsables de telles liaisons), il n'en est pas de même pour l'eau de constitution. Or, on s'est aperçu depuis quelques années que celle-ci a un rôle important en catalyse hétérogène. Par exemple, l'eau contenue dans les gels de silice et dans l'alumine intervient de façon importante dans le mécanisme de réaction telle que l'hydro-

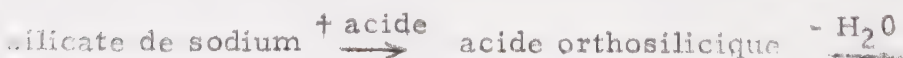
génération des oléfines (49) ou le craquage des hydrocarbures (51) ; son influence permet d'expliquer les variations d'activité catalytique d'une préparation à l'autre. De plus, la spécificité même de la réaction peut être différente suivant la nature de l'eau superficielle du solide. Nous savons, par exemple, que les xérogels de silice favorisent la réaction de déshydratation de l'acide formique, tandis qu'un aérogel est à la fois déshydratant et déshydrogénant.

FRAISSARD, IMELIK et Coll. (52 à 54) ont montré par résonance magnétique nucléaire que la sélectivité catalytique différente de ces deux solides de même nature chimique est due au comportement des protons de l'eau de constitution superficielle, démontrant ainsi que celle-ci est l'un des facteurs prépondérants de l'activité de ces masses de contact.

Les gels de silice sont obtenus en faisant agir un acide sur une solution de silicate de sodium. Tous les auteurs admettent que l'étape initiale est la formation d'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Bien que ce dernier n'ait pas encore été isolé, on a pu en préparer des solutions concentrées. WILLSTÄTER (55 à 57), en hydrolysant à 9°C le tétrachlorure de silicium, a mis en évidence, par cryoscopie, le monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$. Puis WEITZ (58) a réussi à préparer le monomère par hydrolyse, à température ambiante, du tétraméthylsilane. La deuxième phase consiste en une polycondensation de l'acide orthosilicique avec élimination d'eau suivant le schéma :



Le processus de la réaction peut se résumer ainsi :

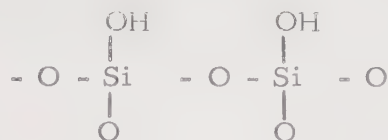


Le mécanisme de formation des gels de silice explique pour quoi l'eau de constitution de ces solides se trouve principalement sous forme d'hydroxyles, comme le montre par exemple la spectroscopie infra-rouge (59 à 63). WEYL (64) avait déjà admis, par des considérations cristallographiques et structurales sur l'environnement de

l'atome de silicium, que l'équilibre du réseau implique l'existence de groupes hydroxyles à la surface des gels de silice. Il a, en effet, remarqué que dans tous les silicates :

- 1) le silicium a toujours la valence 4, le tétraèdre SiO_4 étant un élément architectural universel de ces composés.
- 2) deux tétraèdres SiO_4 ne peuvent avoir plus d'un atome d'oxygène en commun.

Un atome de silicium se trouvant sur la surface peut encore être entouré de quatre atomes d'oxygène. Trois des atomes d'oxygène sont liés à des atomes Si pour former des liaisons Si-O-Si, mais le quatrième, se trouvant sur la surface du solide, ne peut pas être lié à un atome voisin de silicium, car deux tétraèdres auraient une arête commune. Il faut alors considérer deux possibilités qui peuvent d'ailleurs être concomitantes. La surface d'une silice divisée pourrait être constituée d'ions Si^+ ; un tel système serait très instable et les ions Si^+ réagiraient avec les gaz environnants afin de saturer cette valence libre. La couche superficielle de ces solides doit donc être formée soit d'ions O^{2-} , soit d'hydroxyles :



Cette dernière structure est d'autant plus vraisemblable que ces solides à grande surface sont généralement préparés en milieu aqueux.

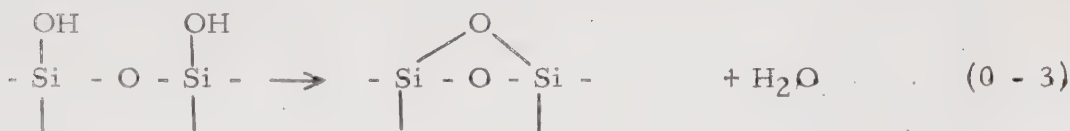
En supposant que la configuration géométrique des atomes d'un gel de silice ressemble à celle de la cristobalite, ILER (47) a proposé une formule reliant le nombre N de groupements hydroxyles situés sur une surface de $100 \text{ \AA}^2$ à la teneur en eau de constitution du solide

$$N = 660 \frac{W}{S} \quad (0 - 2)$$

où S désigne la surface spécifique du solide en $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ et W le pourcentage d'eau de constitution.

DESHYDRATATION DES GELS DE SILICE

La plupart des auteurs considèrent que l'eau de constitution, éliminée par traitement sous vide à des températures supérieures à 150° C, provient de la condensation de deux groupements hydroxyles avec formation d'un groupement siloxane Si - O - Si. Plusieurs théories ont été avancées pour rendre compte de ce départ d'eau. DE BOER (65) suppose que, pour des températures de traitement relativement basses, l'élimination d'une molécule d'eau se fait à partir de deux hydroxyles se trouvant sur la même particule, suivant le schéma :



A des températures plus élevées, cet auteur suppose que le départ de l'eau se fait au dépend de deux hydroxyles situés sur deux particules voisines.



Le schéma (0-3) semble théoriquement impossible puisque deux tétraèdres SiO₄ possèderaient une arête commune, ce qui est en contradiction avec les lois cristallographiques des composés du silicium.

WEYL (64) suppose qu'au cours de la déshydratation, il y a élimination de protons et d'ions OH₃⁺, et formation de groupements SiO⁻ à la surface.

Cette hypothèse n'a pas été confirmée par tous les auteurs : STROBER (66) a mis en évidence un dégagement d'hydrogène par chauffage d'un gel de silice entre 400° C et 600° C, mais YOUNG (67) ne trouve que de la vapeur d'eau dans les gaz de désorption.

Par contre, pour KISELEV et Coll. (68), le chauffage d'un gel de silice peut entraîner la formation de valences libres avec dégagement d'eau ou d'hydrogène suivant les réactions :



ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES SOLIDES HYDRATES

L'eau de cristallisation des solides ayant une structure bien définie a fait l'objet de nombreuses recherches en résonance magnétique nucléaire sur les monocristaux. Cette technique a permis, en particulier, de déterminer certaines structures lorsque l'on connaissait la position des atomes lourds par diffraction X. Dans les argiles et les zéolites synthétiques, elle a montré, en outre, que cette eau possède une très grande mobilité.

Au contraire, l'eau de constitution des solides divisés n'a pratiquement pas été étudiée par cette technique. FRAISSARD, SOLOMON, IMELIK et coll. (52 à 54) ont constaté que les xérogels et les aérogels de silice se comportent différemment du point de vue de la résonance magnétique protonique. La largeur ΔH du signal de l'aérogel reste pratiquement constante en fonction de la déshydratation, alors que celle du xérogel décroît de façon monotone. Ils en ont déduit que la structure superficielle de ces deux masses de contact est différente. Mais ces auteurs ont montré de plus que la mobilité des protons superficiels de l'aérogel est bien supérieure à celle des protons du xérogel, permettant d'expliquer ainsi la spécificité catalytique de ces deux solides.

O'REILLY et Coll. (69) ont étudié l'eau de constitution d'un gel de silice, d'une alumine et d'une silice alumine de type Houdry. Ils ont remarqué que la silice alumine traitée sous vide à 525° C donne un signal (de largeur $\Delta H = 0,26$ Gauss) très voisin de celui fourni par un gel de silice traité dans les mêmes conditions ($\Delta H = 0,31$ Gauss), mais très différent de celui enregistré pour une alumine ($\Delta H \approx 4$ Gauss). Ils en concluent que le signal obtenu avec la silice alumine est dû principalement aux protons des groupes SiOH .

Nous venons de signaler l'importance de l'eau de constitution des solides actifs. Mais le comportement du catalyseur peut dépendre non seulement de son eau de constitution, mais également de l'eau adsorbée sur sa surface au cours de la réaction catalysée, en particulier lorsque celle-ci aboutit à la formation de molécules d'eau, soit directement, soit par suite de réactions secondaires. Nous analyserons plus loin les travaux réalisés par résonance magnétique nucléaire sur l'eau adsorbée.

Nous nous proposons de déterminer la nature de l'eau de constitution d'un xérogel de silice et d'une alumine gamma, à l'aide de la résonance magnétique nucléaire. Les signaux enregistrés sur le mode absorption étant souvent indétectables, nous avons dû auparavant entreprendre l'étude de certaines courbes obtenues dans des conditions expérimentales particulières, en utilisant un champ haute fréquence H_1 élevé, le spectromètre étant réglé sur le mode dispersion.

Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous terminerons par l'étude de l'eau adsorbée sur un xérogel de silice. Les protons situés sur la surface du solide ne se trouvant pas tous dans le même état, les signaux enregistrés sont complexes. Nous avons donc été amené à donner un moyen simple de séparation des différentes composantes de ceux-ci.

CHAPITRE I

MATIERES PREMIERES

=====

CHAPITRE I

MATIERES PREMIERES

GEL DE SILICE P

Ce gel a été préparé suivant la méthode préconisée par PLANK (70) par action d'une solution d'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. La solution résultante a un pH voisin de 6,2 et la prise en masse s'effectue au bout de quelques minutes. Après lavage à l'eau distillée, le gel est séché à l'étuve.

Ce gel P est constitué de micropores de 10 à 25 Å de rayon et a une surface spécifique de l'ordre de 800 m² g⁻¹.

L'isotherme d'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction est du type IV de la classification de BRUNAUER (figure I-1).

ALUMINE GAMMA

L'alumine gamma est obtenue par décomposition thermique de la boehmite (71). Celle-ci est préparée par addition lente d'une solution de nitrate d'aluminium à une solution d'ammoniaque. Le précipité est immédiatement filtré, lavé et séché à 120° C.

L'analyse aux rayons X du solide ainsi obtenu montre que celui-ci ne contient que la phase boehmitique. Celle-ci est alors décomposée par chauffage à 500° C pendant quarante-huit heures. Le diagramme de diffraction des rayons X de l'alumine de transition formée est caractéristique de l'alumine gamma.

Ce solide est constitué de micropore de 20 à 40 Å de rayon, le rayon moyen étant de l'ordre de 22 Å, et a une surface spécifique de 225 m² g⁻¹.

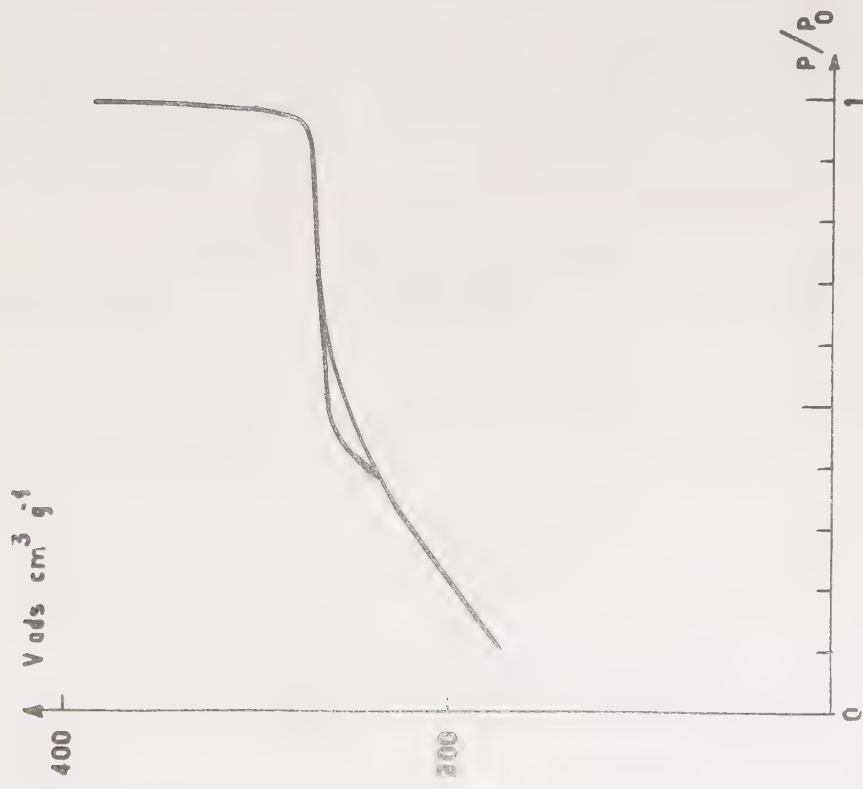


FIGURE I.1 - Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur Si 150

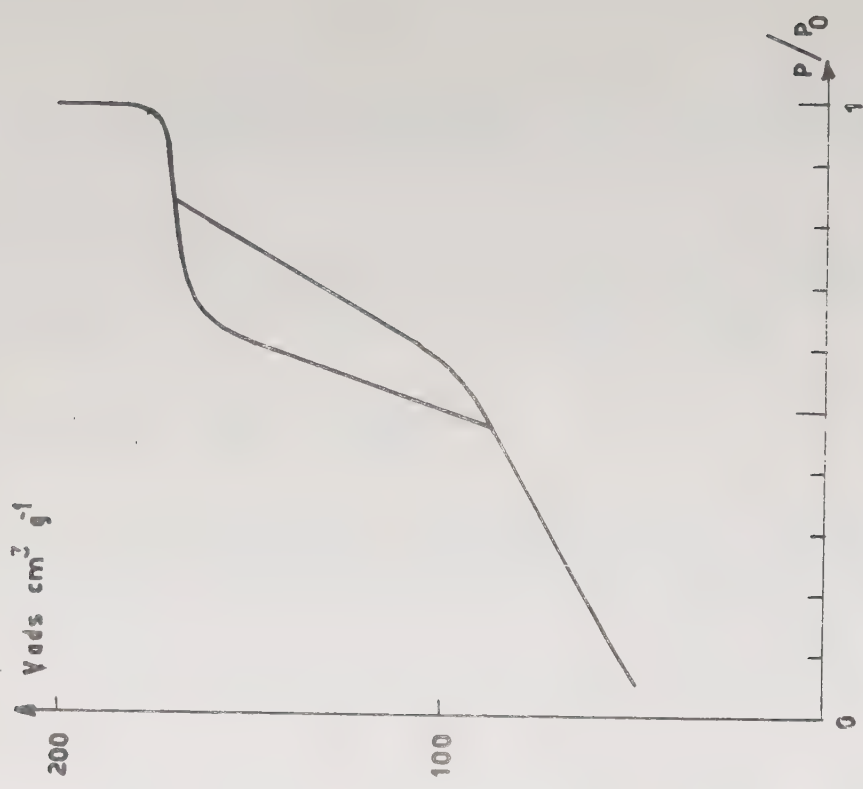


FIGURE I.2 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote sur Alumine γ

L'isotherme d'adsorption d'azote est du type IV de la classification de BRUNAUER (figure I-2).

EVOLUTION DE LA TEXTURE DU GEL P ET DE L'ALUMINE GAMMA EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

I/ Technique expérimentale

1) - Afin de suivre l'évolution de la surface spécifique des solides en fonction de la température, nous avons employé la méthode d'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction. Nous avons utilisé l'appareil classique décrit dans la bibliographie (72).

Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode dite de B.E.T. (BRUNAUER, EMMET, TELLER) (73).

Les renseignements nécessaires concernant la taille et la répartition des pores des différents échantillons ont été obtenus par analyse mathématique à partir des branches de désorption des isothermes. Par suite de nombreux travaux antérieurs (74), les calculs ont été menés suivant la méthode de PIERCE (75) en utilisant la multicouche t_A proposée par HALSEY (76), conformément aux travaux du laboratoire.

2) - Tous les échantillons utilisés ont été chauffés huit heures sous vide, à des températures comprises entre 150° C et 1.000° C.

Définition : Si_T et Al_T désigneront respectivement les échantillons de xérogels de silice et d'alumine traités sous vide à la température de T° C.

II / Résultats

Le tableau (I - 1) traduit les variations de la surface spécifique des échantillons de gel P ou d'alumine gamma en fonction de la température de traitement.

(voir tableau I - 1 page suivante).

TABLEAU (I - 1)

Si _T	T (°C)	150	250	400	500	800
	S (m ² g ⁻¹)	768	797	797	775	599

Al _T	T (°C)	200	300	400	500	600	700	800	900
	S (m ² g ⁻¹)	225	239	232	237	201	185	175	163

Le tableau (I - 2) résume les résultats relatifs aux distributions poreuses.

(voir tableau I - 2 page suivante).

TABEAU (I - 2)

Distribution poreuse du gel de silice P et de l'alumine gamma

Solide	T ° C	$\bar{r}$ (Å)	dimension des pores (en %) (Å)			
			r < 20	20 < r < 30	r > 30	
a) SiT	150		55	39	6	
b) AlT	200 600 800	22,5 22,3 28,4	20 < r < 25	25 < r < 30	30 < r < 35	35 < r < 40 r > 40
			50,8	33,7	8,3	5,3
			32,1	42,5	16,6	4,4
			5,2	44,8	37,6	9,7
						1,9 4,4 2,7

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION A L'AIDE
DE LA REACTION D'HYDROLYSE DU DIBORANE

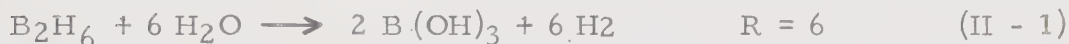
==

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION A L'AIDE DE LA REACTION D'HYDROLYSE DU DIBORANE

De nombreuses méthodes chimiques ont été appliquées au dosage de l'eau de constitution superficielle des oxydes divisés. Parmi elles, la réaction proposée par SHAPIRO et WEISS (77) d'hydrolyse du diborane par l'eau de constitution des gels de silice, nous a paru, malgré de nombreuses ambiguïtés (78 à 82), la méthode la plus intéressante pour les renseignements quantitatifs et qualitatifs qu'elle fournit sur l'eau de surface. Les résultats donnés par cette méthode pourront être comparés à ceux obtenus au moyen de la résonance magnétique nucléaire.

La réaction d'hydrolyse du diborane par l'eau peut s'écrire :



Toutefois, dans le cas de l'hydrolyse du diborane par des solides hydratés, la réaction est en général incomplète :

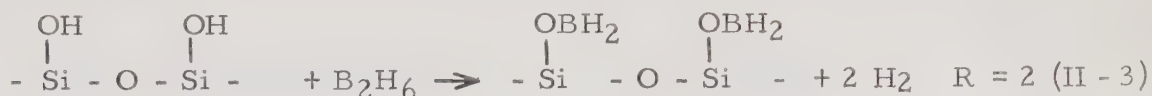


On peut alors définir un rapport :

$$\text{R} = \frac{\text{nombre de molécules d'hydrogène libérées}}{\text{nombre de molécules de diborane consommées}}$$

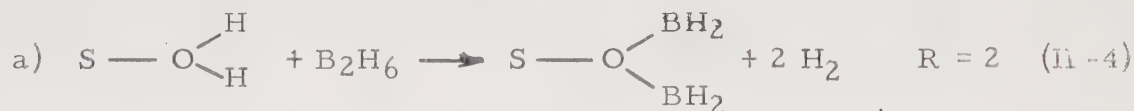
qui renseigne sur le degré d'avancement de la réaction, degré qui doit dépendre naturellement de la concentration locale en groupements hydroxyles, de leur mobilité et de certains facteurs stériques. Le mécanisme de la réaction doit donc être déterminé par la nature de l'eau dans le solide.

Afin d'expliquer la valeur 2 mesurées par R, SHAPIRO propose pour la réaction d'hydrolyse du diborane par l'eau de constitution des gels de silice déshydratés à 150° C sous vide le mécanisme suivant :



Celui-ci implique qu'il n'existe sur la surface des gels de silice que des groupements hydroxyles.

Etudiant systématiquement l'hydrolyse du diborane par des hydrates ou des hydroxydes, NACCACHE et IMELIK (78 à 80) ont distingué deux schémas réactionnels :



En présence d'eau moléculaire, le diborane réagit en libérant deux fois son volume d'hydrogène. Le rapport R est égal à 2.

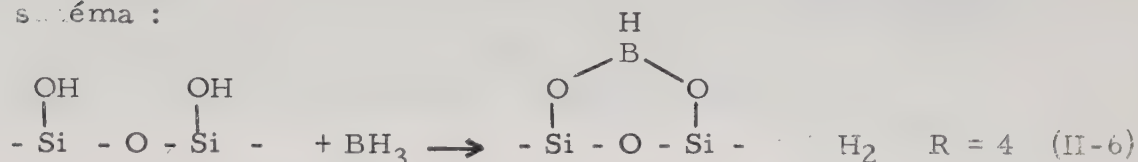


En présence de groupements hydroxyles, la réaction libère un volume d'hydrogène égal au volume de diborane consommé. Dans ce cas, R = 1.

Ces auteurs ont déduit de ces résultats que la réaction d'hydrolyse du diborane par l'eau de constitution superficielle de ces masses de contact donne un rapport R égal à 2 ou 1 suivant que cette eau se trouve sous forme moléculaire ou sous forme hydroxylique. Cependant, à l'heure actuelle, ces auteurs pensent que le mécanisme (II - 3) est également possible quand les OH de la surface sont suffisamment rapprochés.

BASTICK et Coll. (81) ont aussi étudié cette réaction. Pour expliquer des valeurs de R différentes, comprises entre 3,70 et 0,57, ils ont été amenés à proposer trois schémas réactionnels :

a) Sur les groupements hydroxyles, le diborane réagit suivant le schéma :

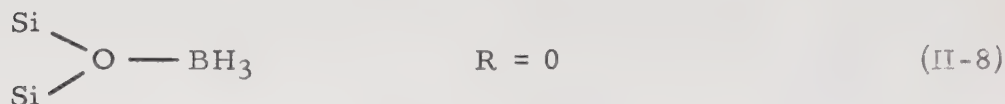


si la déshydratation du solide est peu poussée.

b) Pour des température de prétraitement plus élevées, la réaction s'écrit :



c) Enfin, d'après ces auteurs, les additions du type



sont aussi possibles.

Quelle que soit la nature de l'eau de constitution superficielle, le dosage de celle-ci par rapport à la quantité d'eau totale peut toujours être réalisé à partir du volume d'hydrogène dégagé. En effet, nous pouvons constater que celui-ci est indépendant du mécanisme proposé pour la réaction d'hydrolyse, chaque molécule d'hydrogène dégagée correspondant toujours à un groupement OH de l'eau de constitution, que celui-ci appartienne à un groupement Si - OH ou à une molécule d'eau.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Le diborane est préparé par action du trifluorure de bore en solution étherée sur l'hydruire mixte de lithium et d'aluminium, puis purifié par distillation fractionnée.

La réaction d'hydrolyse du diborane est effectuée à 50° C. Lorsque la réaction est complète, les gaz sont pompés, puis dosés par volumétrie (1).

(1) - Nous remercions Monsieur NACCACHE, Chef du Service de Résonance Electronique qui a bien voulu réaliser pour nous ces

RESULTATS

Les résultats relatifs à ces expériences sont résumés dans le tableau II-1.

a) Le rapport $R = \frac{H_2}{B_2H_6}$ de l'hydrogène dégagé au diborane

consommé décroît constamment en fonction de la température de pré-traitement des solides. Pour le gel P, il varie de $R = 2,34$ à $R = 1$, quand la température de traitement thermique croît de $150^\circ C$ à $800^\circ C$. Dans le même intervalle de température, ce rapport décroît de 2 à 0,24 pour les échantillons d'alumine gamma.

b) La quantité d'eau accessible au diborane, donc située sur la surface de l'échantillon, peut se déduire du volume V d'hydrogène dégagé. Si ce volume est exprimé en litres, la quantité m_{H_2O} (en grammes) d'eau superficielle est

$$m_{H_2O} = \frac{V}{2} \times \frac{18}{22,4} = 0,402 V \quad (II-9)$$

Connaissant la teneur totale en eau du solide M_{H_2O} , on en déduit le pourcentage $100 \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$

accessible au diborane. Quand la température de prétraitement des solides croît de $150^\circ C$ à $800^\circ C$, nous constatons que le pourcentage d'eau en surface augmente de 78 à 100 pour le gel P et, au contraire, diminue de 54 à 22 pour l'alumine gamma.

c) A partir de la quantité m_{H_2O} , on peut calculer le nombre moyen N_{OH} de groupements OH par $100 \text{ \AA}^2$ de surface :

$$N_{OH}/100 \text{ \AA}^2 = \frac{V}{22,4} \times \frac{6,02 \times 10^{23}}{S \times 10^{18}} \quad (II-10)$$

où S est exprimé en $m^2 g^{-1}$.

TABLEAU II-1

CARACTERISTIQUES DES SOLIDES Si_T ET Al_T

a) Gel de silice P

T° C	150	250	400	500	800
S m ² g ⁻¹	768	797	797	771	599
R : H ₂ /B ₂ H ₆	2,34	2,13	1,5	1,25	1
% total H ₂ O	6,7	4,6	2,2	1,5	0,6
% dosé par B ₂ H ₆	5,2	4	2,1	1,5	0,6
% H ₂ O en surface /total	78	87	95	100	100
H _{OH} /100 Å	4,5	3,3	1,7	1,3	0,66
recouvrement %	57	42	22	17	8

b) Alumine gamma

T ° C	200	300	400	500	600	700	800	900
S m ² g ⁻¹	225	239	232	237	201	185	175	103
R=H ₂ /B ₂ H ₆	2	2	1,36	1,09	0,66	0,49	0,24	
% total H ₂ O	3,33	2,66	1,97	1,28	0,73	0,50	0,33	0,17
% dosé par B ₂ H ₆	1,8	1,2	0,98	0,60	0,28	0,19	0,07	
% H ₂ O en surface/total	54	45	50	47	38	38	22	
N _{OH} /100 Å ²	5,3	3,3	2,8	1,7	0,9	0,7	0,3	
Recouvrement %	67	42	36	22	11	9	4	

Les tableaux (II, 1 a et b) montrent que ce nombre, calculé à partir des résultats expérimentaux, décroît en fonction de l'élévation de la température de prétraitement tant du gel P que de l'alumine gamma.

Nous avons signalé, dans l'introduction de ce mémoire, la formule théorique d'ILER

$$N' = \frac{660 W}{S} \quad (0 - 2)$$

donnant le nombre N' de groupement OH pour 100 Å² de surface en fonction de la surface spécifique S du solide (en m²g⁻¹) et du pourcentage W d'eau de constitution.

Nous avons calculé ce nombre N' pour les différents échantillons de gel P. Mais toute l'eau de constitution ne se trouvant pas répartie sur la surface des solides, nous avons aussi calculé la densité N" d'hydroxyles, à partir des résultats de l'hydrolyse du diborane, c'est-à-dire en prenant pour W la concentration en eau de constitution superficielle. Les résultats sont résumés sur le tableau (II-2).

TABEAU II - 2

Nombre de groupements OH sur les gels de silice

température de traitement	150° C	250° C	400° C	500° C	800° C
N'	5,8	3,8	1,8	1,3	0,66
N"	4,5	3,3	1,7	1,3	0,66

Nous constatons alors que les valeurs obtenues pour N' et N" sont égales dès que la température de traitement atteint 400° C. Dans ce cas, en effet, toute l'eau de constitution se trouve répartie à la surface du solide. Par contre, l'écart entre N' et N" croît quand cette température diminue.

Ces résultats s'expliquent facilement. Si on effectue les calculs de la formule (II-10), on trouve

$$N_{OH} = \frac{673}{S} W \quad (II-11)$$

formule semblable à celle trouvée par ILER de façon tout à fait différente.

DISCUSSION

QUANTITE D'EAU EN SURFACE

Nous avons déjà signalé que la réaction d'hydrolyse du diborane permet de doser la quantité d'eau de constitution répartie à la surface des solides, indépendamment du mécanisme proposé et de la nature de cette eau superficielle, à condition que tous les atomes d'hydrogène puissent réagir avec le diborane, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas d'encombrement stérique.

En supposant cette condition réalisée, le tableau (II-1) montre que, dans le cas des xérogels P, le pourcentage d'eau superficielle par rapport à l'eau totale croît avec la température de déshydratation sous vide tandis que le nombre de OH par 100 Å² décroît de façon monotone.

ILER (47) a proposé un calcul de la densité maximale en hydroxyles, à la surface d'un gel de silice, en supposant que chaque atome de silicium de la surface retient un hydroxyle, et en tenant compte de la masse spécifique de la silice amorphe. Il aboutit à la valeur de 7,85 OH par 100 Å². Le tableau (II-1a) indique que la densité en hydroxyles superficiels des échantillons de gel P est toujours inférieure à ce chiffre, donc que la surface n'est pas entièrement recouverte d'hydroxyles (ou de molécules d'eau). Plus précisément, à partir de la densité superficielle en OH, et en prenant pour l'encombrement d'un hydroxyle la valeur 12,7 Å², nous pouvons déterminer le taux de recouvrement de la surface en eau de constitution. Ce dernier décroît de 55 à 8 % quand la température de traitement augmente de 150 à 800° C.

Dans le cas de l'alumine gamma, le nombre de OH par $100 \text{ \AA}^2$, mais aussi le pourcentage d'eau superficielle par rapport à la quantité d'eau totale décroissent de façon monotone quand la température du traitement thermique augmente de 200 à 900° C . Parallèlement, le taux de recouvrement de la surface en eau de constitution diminue de 67 à 4% environ.

NATURE DE L'EAU DE SURFACE

Nous constatons tout d'abord que le rapport $R = \text{H}_2/\text{B}_2\text{H}_6$ de l'hydrogène dégagé au diborane consommé prend souvent des valeurs fractionnaires qu'il nous semble impossible d'expliquer autrement que par la combinaison de deux rapports entiers. En effet, nous avons vu plus haut que tous les mécanismes proposés pour cette réaction donnent un rapport R entier, égal à six si le diborane est hydrolysé à partir de l'eau liquide, à quatre dans le cas de la glace à la température de la carboglace, et à $0,1,2$, ou 4 dans celui des gels de silice.

En fonction de nos connaissances actuelles sur cette réaction d'hydrolyse, et en écartant l'hypothèse d'un mécanisme totalement différent de ceux postulés jusqu'ici, nous pouvons interpréter les résultats de la façon suivante :

1 - Gel de silice

En nous basant sur les réactions (II-1,2 et 4), l'existence d'un rapport R supérieur à 2 pour le gel P traité à 150 ou 250° C indique que la réaction d'hydrolyse de B_2H_6 est plus poussée que dans le cas de l'hydrolyse par l'eau de cristallisation d'un sel hydraté (II-4), donc qu'une partie de l'eau ainsi dosée se trouve à l'état moléculaire et est relativement mobile sur la surface de ces échantillons.

Mais on peut expliquer la valeur de ce rapport à partir des mécanismes (II-6 et 8). Le fait que l'on ne trouve pas, pour des températures de déshydratation inférieures à 400° C un rapport voisin soit de quatre, soit de zéro, prouve alors qu'aucune des deux réactions (II-6 ou 8) n'est prédominante. Ces réactions peuvent, en effet, être concomitantes quand les surfaces sont partiellement recouvertes d'eau

de constitution et les groupements OH suffisamment rapprochés. Dans le cas de l'échantillon P traité à 150° C, le taux de recouvrement de la surface est de l'ordre de 57 %. Un calcul approché nous montre alors, en supposant que les mécanismes (II-6 et 8) sont les seuls possibles, que le rapport R doit être voisin de 2,2, valeur voisine de celle déterminée expérimentalement.

Mais il est bien évident que la réaction d'hydrolyse peut se faire aussi, tout au moins théoriquement, suivant les mécanismes (II-3 et 7). Les études de cette réaction en spectroscopie infra-rouge n'ont pas permis de déterminer le mécanisme réel de l'hydrolyse, les spectres obtenus permettant plusieurs interprétations. On ne peut donc conclure vis à vis de la nature de l'eau de constitution superficielle des échantillons traités sous vide aux températures inférieures à 400° C.

Cependant, l'existence d'eau moléculaire sur la surface des échantillons semble prouvée par la spectroscopie infra-rouge. On constate, en effet, dans les spectres caractéristiques un faible maximum d'absorption à 1640 cm⁻¹, correspondant à la fréquence de déformation des molécules d'eau (52). Mais, comme nous le discuterons plus en détail, ces résultats ne sont peut-être pas facilement comparables, les conditions expérimentales en infra-rouge entraînant certaines manipulations des échantillons.

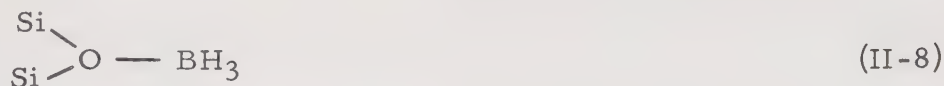
Quand le rapport R est compris entre deux et un, les mécanismes (II-4) et (II-5) pourraient nous amener à dire qu'il existe à la surface des solides à la fois de l'eau hydroxylique et de l'eau moléculaire. La diminution régulière de R au fur et à mesure de la déshydratation montrerait simplement qu'une proportion croissante d'eau hydroxylique intervient dans l'hydrolyse du diborane tandis que la surface des échantillons s'appauvrit en eau à l'état moléculaire. Mais la spectroscopie infra-rouge semble prouver, par l'absence de maximum d'absorption à 1.640 cm⁻¹ pour une température de déshydratation égale ou supérieure à 400° C, que le mécanisme (II-4) ne peut exister à ce stade de la déshydratation. Il semble alors préférable d'envisager les mécanismes d'hydrolyse du diborane ne mettant en jeu que des groupements OH, en interaction plus ou moins grande (réaction II-3 ou II-5).

2 - Alumine gamma

La discussion relative aux résultats concernant le gel P est valable dans le cas de l'alumine gamma tant que la température de déshydratation sous vide ne dépasse pas 500° C. Le rapport R diminue en effet régulièrement de 2 à 1 lorsque la température passe de 200 à 500° C, et les mécanismes (II-3 et II-5) peuvent encore être prépondérants. Mais, pour des températures de traitement plus élevées, nous constatons que le rapport R est inférieur à 1. Ce résultat, joint au fait que le degré de recouvrement de la surface est alors très faible (le nombre de OH par 100 Å² est en effet inférieur à 1), nous permet de conclure que la réaction d'hydrolyse se fait de préférence suivant le mécanisme (II-5).



et que les réactions d'addition du type (II-8)



sont importantes.

En résumé, pour ces deux types de solides actifs, les résultats précédents montrent que le pourcentage d'eau de constitution située à la surface du solide (par rapport à la quantité d'eau totale) et la densité en OH correspondante diminuent quand la température de traitement sous vide des échantillons augmente. Mais, ils ne nous permettent pas de conclure quant à la nature de cette eau.

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE DE
CERTAINS SIGNAUX DE R.M.N.

==

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE DE

CERTAINS SIGNAUX DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N.)

Ce chapitre groupe plusieurs remarques théoriques sur les signaux R.M.N. large bande. La première est relative à ceux obtenus sur le mode dispersion, en champ H_1 fort, les signaux des protons de l'eau de constitution étant pratiquement indétectables sur le mode absorption. Les deux autres remarques se rapportent d'une part, à l'influence du mouvement des spins sur la forme des courbes d'absorption R.M.N., d'autre part, à la détermination des composantes des signaux complexes.

Les résultats obtenus seront utilisés dans l'étude de l'eau adsorbée. Nous avons, en effet, mentionné dans l'introduction que l'évolution de certaines réactions catalytiques nous obligeait à entreprendre l'étude non seulement de la nature et de la répartition de l'eau de constitution des catalyseurs, mais aussi celle de l'adsorption d'eau.

A / ETUDE DES SIGNAUX EN CHAMP H_1 FORT

1. - NATURE DES SIGNAUX

1) Cas des liquides

Plaçons-nous dans un système d'axe $(O, \vec{u}, \vec{v}, \vec{z})$ où $\vec{Oz}$ et $\vec{Ou}$ sont parallèles respectivement au champ $\vec{H}_0$ de l'électroaimant et à la composante tournante du champ $\vec{H}_1$ (système appelé référentiel tournant puisqu'il tourne avec une vitesse angulaire ω par rapport à un système d'axes fixes liés à l'observateur ; ω est la pulsation du champ $\vec{H}_1$). L'extrémité M du moment magnétique macroscopique décrit, comme il est aisé de le montrer à partir des équations de BLOCH (83-84), le cercle de diamètre $\vec{OM}_0$ (voir figure (III-1), tout en restant parallèle au champ efficace $\vec{H}_{eff}$ défini par

$$\vec{H}_{eff} = H_1 \vec{i} + \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k} \quad (III-1)$$

$\vec{i}$ et $\vec{k}$ sont les vecteurs unitaires de $\vec{Ou}$ et $\vec{Oz}$, γ le rapport gyromagnétique ; $\vec{OM}_0 = \chi_0 \vec{H}_0$ est le moment magnétique statique, c'est-à-dire celui existant en l'absence du champ $\vec{H}_1$. Posons

$$H_0 - \frac{\omega}{\gamma} = \Delta \quad (III-2)$$

la valeur S_0 du signal de dispersion obtenu sur l'oscillographe est égale à la projection de $\vec{OM}$ sur l'axe $\vec{Ou}$.

$$S_0 = \overline{OM} \sin \theta \quad (III-3)$$

où θ est l'angle du moment magnétique $\vec{OM}$ avec l'axe $\vec{Oz}$. D'autre part, nous avons

$$\overline{OM} = M_0 \cos \theta$$

$$\sin \theta = H_1 (H_1^2 + \Delta^2)^{-\frac{1}{2}} \quad \cos \theta = \Delta (H_1^2 + \Delta^2)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{d'où} \quad S_0 = M_0 \cos \theta \sin \theta = M_0 \frac{H_1 \Delta}{H_1^2 + \Delta^2} \quad (\text{III-4})$$

Nous retrouvons la forme du signal classique de dispersion avec un champ H_1 grand, dans le cas du passage lent où le signal ne dépend que des temps de relaxation. Cette équation est semblable en effet à celle de BLOCH (83) relative au mode dispersion :

$$u = M_0 \frac{\gamma^2 H_1 T_2^2 \Delta}{1 + \gamma^2 \Delta^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{III-5})$$

T_1 et T_2 sont respectivement les temps de relaxation spin-milieu et spin-spin.

Dans le cas où $T_1 = T_2$ et $\gamma H_1 T_1 \gg 1$, nous pouvons écrire

$$u = M_0 \frac{\gamma^2 H_1 T_2^2 \Delta}{\gamma^2 \Delta^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_2^2} = M_0 H_1 \frac{\Delta}{\Delta^2 + H_1^2} = S_0 \quad (\text{III-6})$$

Mais ce signal n'est pas celui que nous obtenons sur l'enregistreur. Pour augmenter la sensibilité de l'appareil, nous superposons au champ Δ un champ alternatif δ ayant une fréquence

$\nu_m = \omega_m / 2\pi$ comprise entre 20 et 400 Hz et une amplitude H_m bien plus faible que la largeur de la raie de résonance (figure III-2). Nous devons alors considérer deux cas :

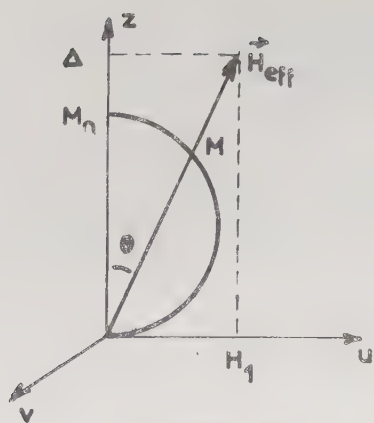


FIGURE III 1

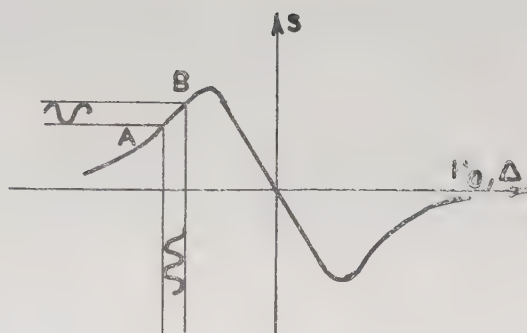


FIGURE III 2

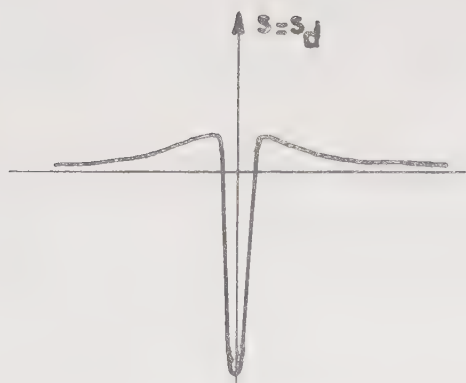


FIGURE III 3

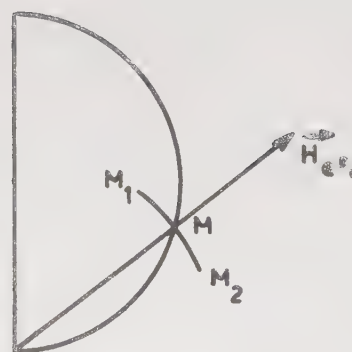


FIGURE III 4

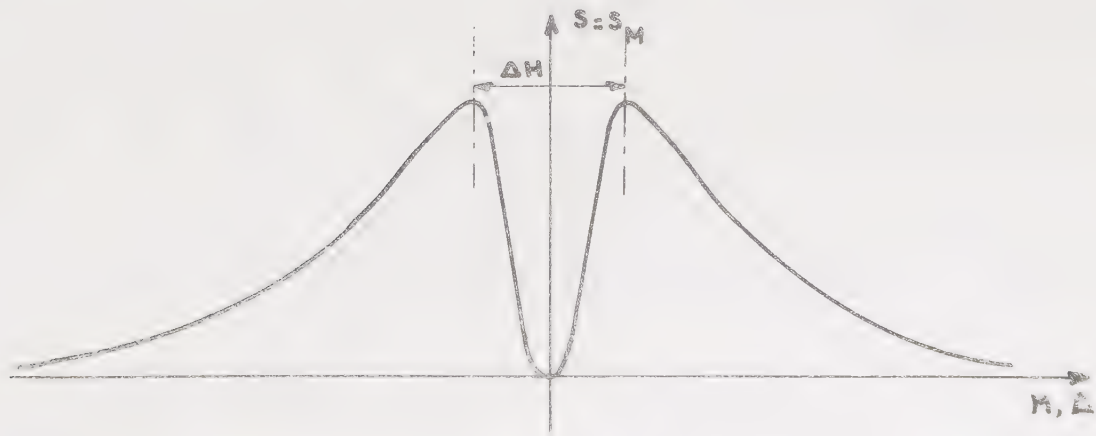


FIGURE III 5

- a) Les temps de relaxation sont courts par rapport à la période de modulation $2\pi/\omega_m$:

Le signal S de résonance produit alors une différence de potentiel alternative de fréquence $\omega_m/2\pi$ et d'amplitude proportionnelle à la dérivée de la courbe classique de dispersion (figure III-3)

$$S = \frac{\partial S_0}{\partial \Delta} = \frac{\partial}{\partial \Delta} \frac{M_0 H_1 \Delta}{H_1^2 + \Delta^2}$$

$$S_d = M_0 H_1 \frac{H_1^2 - \Delta^2}{(H_1^2 + \Delta^2)^2} \quad (\text{III-7})$$

(L'indice d se rapporte au signal classique de dispersion).

- b) les temps de relaxation sont longs par rapport à la période de modulation et $H_m \ll H_1$:

Nous pouvons supposer que $\overline{OM}$, tout en variant le long de la courbe de résonance, reste constant dans l'intervalle AB (figure III-2), donc le temps que M décrive l'arc $\widehat{M_1 M_2}$ (figure III-4). Posons :

$$\Delta = \Delta_{\text{moyen}} + H_m \cos(\omega_m t + \phi) \quad (\text{III-8})$$

Le signal obtenu sur l'enregistreur, représenté figure (III-5), est donné par

$$S = \frac{\partial S_0}{\partial \Delta} = \frac{\partial}{\partial \Delta} \overline{OM} \sin \theta$$

Comme $\overline{OM}$ reste constant dans l'intervalle AB

$$S = \overline{OM} \frac{\partial \sin \theta}{\partial \Delta}$$

$$\left| \frac{\partial \sin \theta}{\partial \Delta} \right| = \left| \frac{H_1 \Delta}{(H_1^2 + \Delta^2)^{3/2}} \right|$$

$$S = \frac{M_0}{H_1} \left(\frac{H_1 \Delta}{H_1^2 + \Delta^2} \right)^2 = S_M \quad (III-9)$$

Nous remarquons que S est proportionnel à $(S_0)^2$. La courbe expérimentale obtenue dans le cas de l'eau est conforme aux équations ci-dessus (figure III-5). L'indice $\underline{M}$ caractérise la forme en $\underline{M}$ de cette courbe.

2) Cas des solides

La théorie classique de la R.M.N., due à BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (B.P.P.) (85) repose sur les trois hypothèses suivantes :

- les interactions spin-milieu amènent le système de spins à l'état d'équilibre en un temps T_1 .

- l'interaction entre les spins est suffisamment grande pour que l'énergie absorbée par un spin puisse être transférée rapidement à tous les autres spins.

- La susceptibilité complexe est proportionnelle à la différence des populations des spins n'ayant pas les mêmes états quantiques magnétiques. Quand le système de spins approche de la saturation par augmentation de l'amplitude de H_1 , les populations des différents états énergétiques des spins deviennent pratiquement égales. La partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité tendent alors toutes deux vers zéro.

Cette théorie est vérifiée dans le cas des liquides et des gaz.

On peut, en particulier, constater que les signaux d'absorption et de dispersion tendent vers zéro quand H_1 devient suffisamment grand.

Par contre, les expériences de REDFIELD (86) ont montré que les théories de BLOCH et de B.P.P. ne sont pas applicables dans le cas des solides. En effet, en étudiant les signaux de R.M.N. fournis par ^{27}Al , REDFIELD a constaté que :

- la largeur de la raie d'absorption diminue quand le système de spins approche de la saturation, alors qu'elle devrait croître conformément aux équations de BLOCH.

- dans le cas où H_1 est suffisamment grand pour que le signal d'absorption soit nul (saturation), le signal de dispersion garde une valeur sensiblement constante au voisinage de la résonance quand H_1 croît. Ce dernier résultat est en opposition avec la troisième hypothèse de B.P.P.

REDFIELD mentionne un autre inconvénient des équations de BLOCH : celles-ci prévoient que le moment magnétique macroscopique tend vers une valeur d'équilibre $\vec{M}_0 = \chi_0 \vec{H}_0$ parallèle au champ constant $\vec{H}_0$, alors qu'il doit tendre vers la valeur instantanée $\chi_0 (\vec{H}_0 + \vec{H}_1)$. Cependant, comme toutes nos expériences ont été réalisées avec un champ H_0 très élevé ($H_0 \gg H_1$), il n'y a pas lieu de tenir compte de ce dernier point.

En calculant l'hamiltonien indépendant du temps dans le référentiel tournant, et en faisant intervenir en plus de la température du milieu, la température de spin effective dans ce référentiel, REDFIELD a pu élaborer la théorie de la R.M.N. en champ H_1 grand, dans le cas des solides. Rappelons que cette température de spin peut être positive ou négative suivant le signe de la valeur moyenne de l'hamiltonien.

REDFIELD a enfin constaté que la grandeur de la période $T_m = 2\pi/\omega_m$ (par rapport à celle de T_1) du champ magnétique sinusoïdal superposé au champ H_c pour l'enregistrement des courbes) a une grande influence sur la forme des signaux obtenus.

SOLOMON et EZRATTY (87) ont repris cette étude dans les conditions expérimentales suivantes :

- la variation du champ H_0 est suffisamment lente pour que le moment magnétique macroscopique atteigne une valeur d'équilibre déterminée par les processus de relaxation. Ceci se produit si

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{H_1} \frac{dH_0}{dt} \ll \frac{1}{T_1} \quad (\text{III-10})$$

- La période T_m de modulation est assez petite pour que le phénomène de relaxation soit négligeable pendant une période. On a alors :

$$\tau \gg T_1 \gg T_m$$

- Enfin, le champ haute fréquence H_1 est suffisamment intense pour saturer complètement la composante d'absorption, c'est-à-dire tel que

$$H_1 \gg \frac{2\pi}{\gamma T_m} \quad \text{et} \quad H_1 \gg \frac{1}{\gamma T_1}$$

Le système de spins peut alors être considéré comme isolé du milieu, ce qui rend valable la notion de température de spin T_S dans le référentiel tournant.

Ces auteurs supposent, comme REDFIELD, qu'on peut alors définir une matrice densité

$$\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}/kT_S}}{\text{trace } e^{-\mathcal{H}/kT_S}} \quad (\text{III-11})$$

où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien total du système de spins, permettant de calculer la valeur moyenne du champ local H_L créé par un spin à l'emplacement d'un spin voisin. Pendant une période de modulation, le système de spins peut être supposé isolé du milieu ; on peut alors déterminer la valeur de ce champ local ; comme, de plus, la vitesse de passage est lente, on peut étudier également la relaxation.

Pour déterminer l'équation de la courbe de dispersion, il faut calculer la valeur à l'équilibre du moment magnétique macroscopique. Ceci nécessite des hypothèses sur les processus de relaxation. Lorsque la notion de température de spin a un sens, SOLOMON a montré que l'effet de la relaxation sur l'énergie dipôle-dipôle $\langle \mathcal{H}_d \rangle$ est donné par

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{H}_d \rangle = - \frac{\alpha}{T_1} \langle \mathcal{H}_d \rangle \quad (\text{III-12})$$

α est un paramètre tenant compte du processus de relaxation : Il a une valeur égale à 3 lorsque les interactions de chacun des spins avec le milieu sont en corrélation, et une valeur voisine de $\frac{2}{3} (2 + \frac{T_1}{T_2})$ dans le cas contraire. Il est alors possible de donner l'équation de la courbe de dispersion

$$S_M(\Delta) = - M_0 H_m H_1 \frac{\Delta^2}{(\Delta^2 + H_1^2 + H_L^2) (\Delta^2 + \frac{T_1}{T_2} H_1^2 + \alpha H_L^2)} \quad (\text{III-13})$$

H_m est l'amplitude du champ de modulation et $\Delta = H_0 - \frac{\omega}{\gamma}$. La forme de cette courbe est représentée sur la figure III-6 ; les deux maxima, correspondant à la valeur $\Delta = \Delta_1$, ont la même hauteur $(S_M)_{\max} = S_1$, et le minimum, pour $\Delta = 0$, se trouve sur la ligne de base. Nous appellerons courbe en M une courbe ayant une telle forme.

FRAISSARD, SOLOMON, CAILLAT, ELSTON et IMELIK (53) ont continué cette étude en déterminant la variation de la forme de cette courbe en fonction des valeurs relatives de T_1 et T_m . Lorsque T_1 est relativement grand par rapport à T_m , le signal enregistré a la forme en M. Au contraire, quand T_1 est bien inférieur à T_m , le signal obtenu a la forme de la dérivée de la courbe classique de dispersion (S_d). Ces auteurs ont montré, de plus, que suivant les valeurs relatives de T_m et T_1 , on peut avoir tous les signaux intermédiaires des deux courbes limites S_d et S_M précédentes. Nous appellerons courbe intermédiaire une telle courbe.

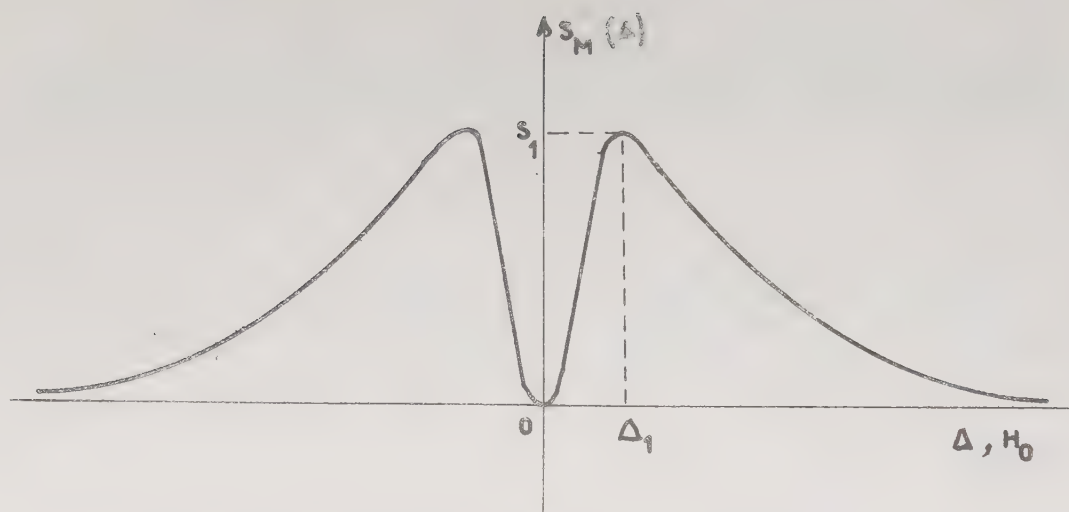


FIGURE III 6

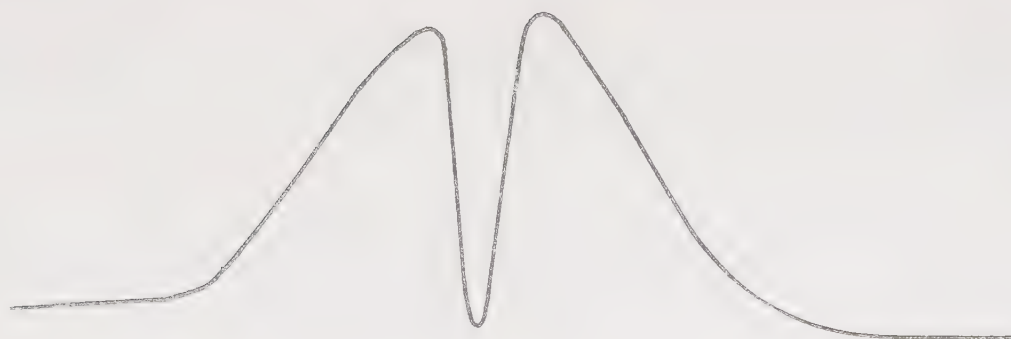


FIGURE III 7

Cette variation du signal de dispersion en champ H_1 fort en fonction des valeurs relatives de T_1 et T_m a été mise en équation par NAGASAWA (88)

$$\frac{d\chi'}{dH_0} = \frac{1}{(1 + \omega_m^2 T_{1\rho}^2)} \frac{M_0}{(\Delta^2 + \frac{T_1}{T_2} H_1^2 + \alpha H_L^2)} \frac{\Delta^2 \omega_m^2 T_{1\rho}^2}{\Delta^2 + H_1^2 + H_L^2} + \frac{\Delta^2 - \frac{T_1}{T_2} H_1^2 - \alpha H_L^2}{\Delta^2 + \frac{T_1}{T_2} H_1^2 + \alpha H_L^2}$$

(III-14)

$T_{1\rho}$ est le temps de relaxation spin-milieu dans le référentiel tournant. Il est voisin de T_1 .

Bien que NAGASAWA ne l'ait pas signalé, ces calculs ont été faits dans le cas où H_L est petit, ce qui permet certaines simplifications. La détermination de T_1 à partir de cette équation n'a été réalisée que dans le cas très simple de l'eau ($T_1 = T_2$, H_L petit).

Remarque

Les méthodes de détection des signaux R.M.N. en dispersion (avec H_1 fort) ou en absorption (loin de la saturation) se complètent, leur domaine d'utilisation étant assez différent. Donnons un exemple :

La concentration des produits de décomposition de α - Be (OH)₂ traité sous vide à une température supérieure à 166° C est trop faible pour que l'on puisse détecter un signal d'absorption. Par contre, le signal de dispersion avec H_1 fort a une amplitude acceptable (figure III-7).

Si la température de traitement de Be (OH)₂ n'est pas supérieure à 166° C, le spectre d'absorption de R.M.N. caractéristique de l'échantillon est formé de deux raies de largeurs très différentes. Par contre, la différenciation des deux raies est pratiquement impossible en dispersion avec H_1 fort (figure III-8, courbes (a) et (b)).

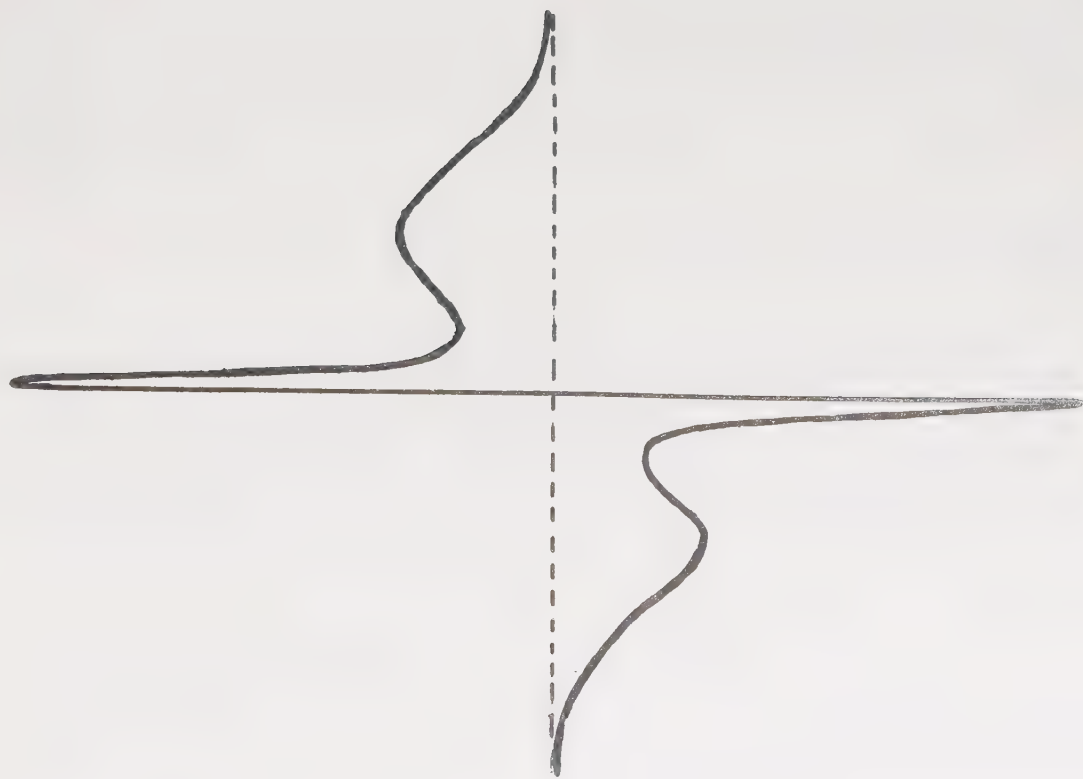


FIGURE III 6a

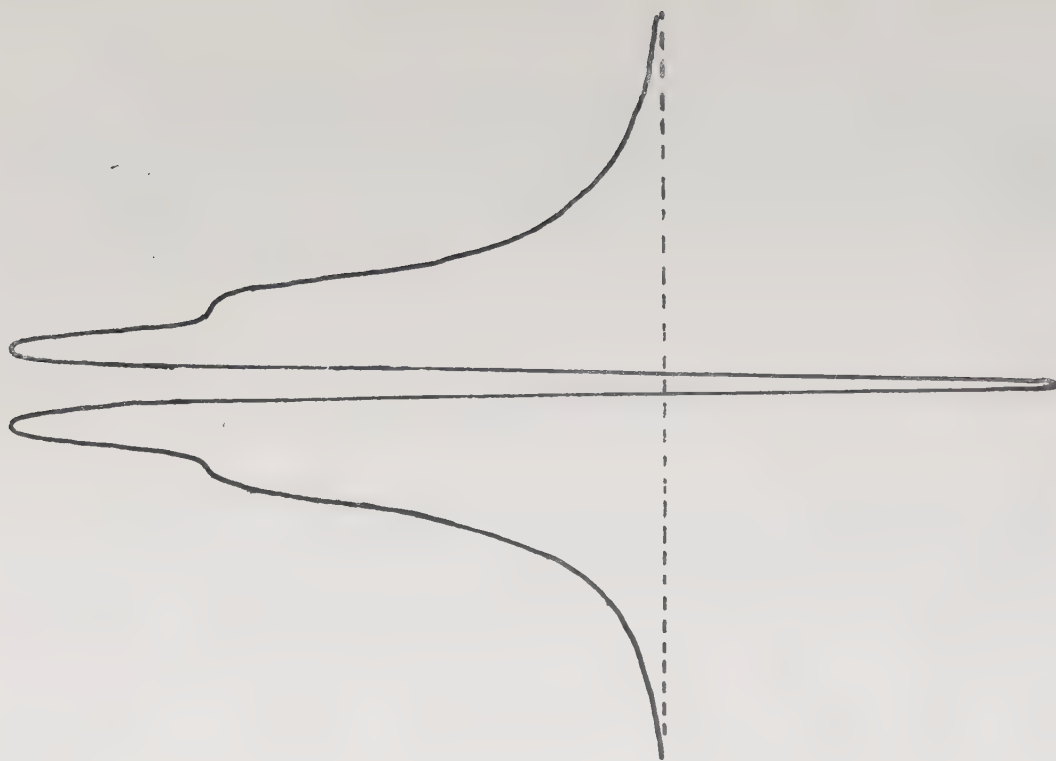


FIGURE III 6b

Cet exemple nous montre que nous aurons intérêt à étudier l'eau de constitution de nos échantillons sur le mode dispersion en H_1 fort. Par contre, les expériences de R.M.N. sur l'eau adsorbée (la concentration en protons est alors suffisante) seront réalisées sur le mode absorption.

II. - CALCUL DES PARAMETRES

En dehors du cas simple étudié par NAGASAWA, le calcul des paramètres dans le cas général est pratiquement impossible, les quantités mesurables sur les courbes expérimentales étant des fonctions compliquées de l'ensemble de ceux-ci. Nous avons réalisé ces déterminations en deux temps :

1) Nous choisissons la période de modulation T_m de telle sorte que $T_m \ll T_1$. Le signal a alors la forme en M à partir de laquelle nous pouvons déterminer α , T_1/T_2 et H_L .

2) Nous choisissons ensuite T_m de telle sorte que le signal obtenu soit intermédiaire entre celui de dispersion classique et le signal précédent. Nous pouvons alors calculer le temps de relaxation T_1 .

1/ Calcul de α , T_1/T_2 et H_L dans le cas d'un signal en M

a) Il est possible de déterminer les valeurs de α , T_1/T_2 et H_L à partir de trois spectres correspondant à trois valeurs nettement différentes, mais toujours grandes, du champ H_1 (H_1 , H'_1 et H''_1) et en mesurant la distance $2 \Delta_1$ séparant les deux maxima de la courbe (figure III-6). En calculant à partir de l'équation (III-13) les valeurs de la fonction $S_M(\Delta)$ pour ces deux points particuliers, on constate que :

$$\Delta_1^4 = \frac{T_1}{T_2} H_1^4 + \alpha H_L^4 + \left(\alpha + \frac{T_1}{T_2} \right) H_1^2 H_L^2 \quad (\text{III-15})$$

Posons $\frac{T_1}{T_2} = \beta$; $H_L^2 = \gamma$; $\alpha H_L^2 = \delta$

$$(I) \quad \begin{cases} \Delta_1^4 = \beta H_1^4 + \gamma \delta + \delta H_1^2 + \beta \gamma H_1^2 \\ \Delta_1'^4 = \beta H_1'^4 + \gamma \delta + \delta H_1'^2 + \beta \gamma H_1'^2 \\ \Delta_1''^4 = \beta H_1''^4 + \gamma \delta + \delta H_1''^2 + \beta \gamma H_1''^2 \end{cases}$$

En éliminant δ et γ , on obtient :

$$\frac{T_1}{T_2} = \beta = \frac{\Delta_1^4}{(H_1^2 - H_1'^2)(H_1^2 - H_1''^2)} + \frac{\Delta_1'^4}{(H_1'^2 - H_1^2)(H_1'^2 - H_1''^2)} + \frac{\Delta_1''^4}{(H_1''^2 - H_1^2)(H_1''^2 - H_1'^2)} \quad (III-16)$$

Éliminons β

$$\alpha H_L^4 = \gamma \delta = \frac{\Delta_1^4 H_1'^2 H_1''^2}{(H_1^2 - H_1'^2)(H_1^2 - H_1''^2)} + \frac{\Delta_1'^4 H_1''^2 H_1}{(H_1'^2 - H_1^2)(H_1'^2 - H_1''^2)} + \frac{\Delta_1''^4 H_1^2 H_1'}{(H_1''^2 - H_1^2)(H_1''^2 - H_1'^2)} = b, \quad (III-17)$$

L'équation (III-15) peut s'écrire

$$\delta + \beta \gamma = \frac{\Delta_1^4 - \beta H_1^4 - \gamma \delta}{H_1^2} = a' \quad (\text{III-18})$$

$$\text{d'où } H_L^2 = \frac{a' + \sqrt{a'^2 - 4 b' \beta}}{2 \beta} \quad (\text{III-19})$$

$$\alpha = \frac{b'}{H_L^4} \quad (\text{III-20})$$

b) Il est parfois impossible (pour des raisons purement expérimentales) d'utiliser trois valeurs de H_1 grandes et suffisamment différentes pour que les variations des signaux enregistrés soient relativement importantes. La détermination des paramètres nucléaires précédents est alors possible en utilisant seulement deux valeurs de H_1 (H_1 et H_1'). Soient S_1 et S_1' les hauteurs maximales de la fonction $S_M(\Delta)$ pour ces deux valeurs du champ radio fréquence.

Les équations (III-13) et (III-15) permettent d'écrire

$$S_1 = - M_o H_m \frac{H_1}{2\Delta_1 + \beta H_1^2 + H_1^2 + \gamma + \delta} \quad (\text{III-21})$$

Les paramètres sont donc définis par le système d'équations :

(voir page suivante)

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{S'_1}{S_1} = k = \frac{2 \Delta_1^2 + H_1^2 + \beta H_1^2 + \gamma + \delta}{2 \Delta_1'^2 + H_1'^2 + \beta H_1'^2 + \gamma + \delta} \frac{H_1'}{H_1} \right. \\
 & \left(\right. \\
 & \left(\right. \\
 \text{(II)} & \left(\Delta_1^4 = \beta H_1^4 + \gamma \delta + \delta H_1^2 + \beta \gamma H_1^2 \right. \\
 & \left(\right. \\
 & \left(\Delta_1'^4 = \beta H_1'^4 + \gamma \delta + \delta H_1'^2 + \beta \gamma H_1'^2 \right. \\
 & \left. \right)
 \end{aligned}$$

On en tire

$$\delta = a\beta - \gamma + b$$

$$\text{ou } a = \frac{H_1 H'_1 (kH'_1 - H_1)}{H_1' - kH_1} \quad \text{(III - 22)}$$

$$b = \frac{H_1 H'_1 (kH'_1 - H_1) + 2k \Delta_1'^2 H_1 - 2 \Delta_1^2 H'_1}{H_1' - kH_1} \quad \text{(III - 23)}$$

En remplaçant δ par sa valeur et en éliminant β ($\beta = \frac{T_1}{T_2}$), γ

($\gamma = H_1^2$), est alors donné par une équation du troisième degré :

(voir page suivante)

$$\begin{aligned}
 & \gamma^3 (H_1^2 - H_1'^2) + \gamma^2 (H_1^4 - H_1'^4 - bH_1^2 + bH_1'^2) \\
 & + \gamma (H_1^4 H_1'^2 - H_1'^4 H_1^2 - bH_1^4 + bH_1'^4 - a\Delta_1^4 + a\Delta_1'^4 + \Delta_1'^4 H_1^2 - \Delta_1^4 H_1'^2) \\
 & + (\Delta_1'^4 H_1^4 - \Delta_1^4 H_1'^4 + a\Delta_1'^4 H_1^2 - a\Delta_1^4 H_1'^2 - bH_1^4 H_1'^2 + bH_1'^2 H_1^4) = 0
 \end{aligned}
 \tag{III-24}$$

Par suite

$$\frac{T_1}{T_2} = \beta = \frac{\gamma^2 + \gamma (H_1^2 - b) + \Delta_1^4 - bH_1^2}{\gamma (a + H_1^2) + H_1^4 + a H_1^2}
 \tag{III-25}$$

2/ Calcul de T_1 utilisant la variation de ω_m

On peut avoir un ordre de grandeur de T_1 en faisant varier la fréquence de modulation et en déterminant la valeur de ω_m à partir de laquelle le signal enregistré n'a plus la forme M.

Pour avoir une valeur approximative de T_1 , nous pouvons aussi utiliser l'équation de NAGASAWA (III-14). En posant :

$$\omega_m T_1 \rho = r$$

celle-ci s'écrit en effet :

$$\frac{d\mathbf{x}'}{dH_c} = \frac{1}{1+r^2} \frac{M_o}{\Delta^2 + \beta H_1^2 + \alpha \gamma} \left[\frac{\Delta^2 r^2}{\Delta^2 + H_1^2 + \gamma} + \frac{\Delta^2 - \beta H_1^2 - \alpha \gamma}{\Delta^2 + \beta H_1^2 + \alpha \gamma} \right]
 \tag{III-26}$$

Δ_2 , Δ_3 , A et B sont définis figure (III-9).

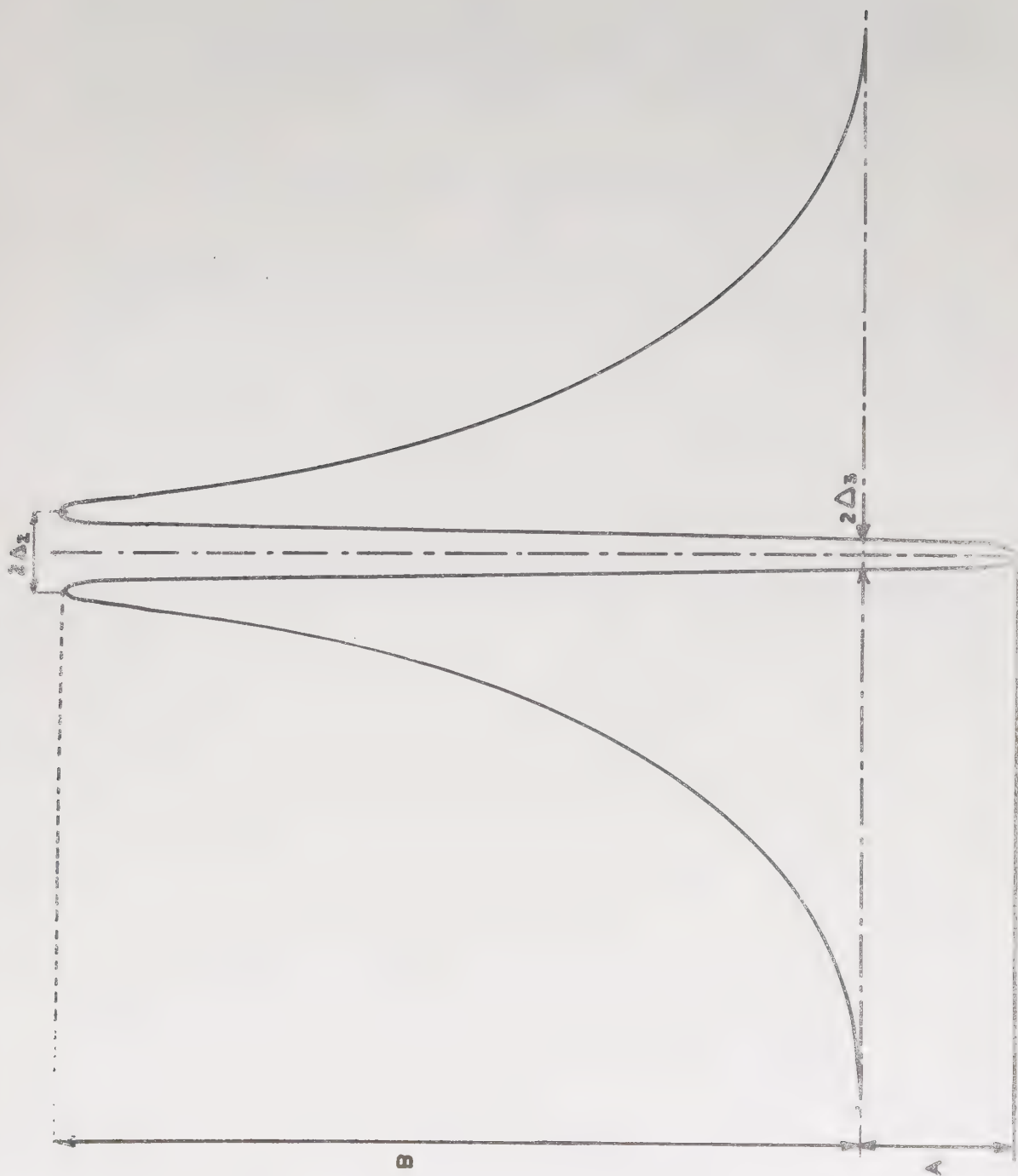


FIGURE III 9 Forme des courbes intermédiaires

L'abscisse du maximum de la courbe enregistrée varie avec la forme de celle-ci. C'est la raison pour laquelle nous l'avons appelé ici Δ_2 et non Δ_1 comme dans le cas d'une courbe en M. Les expressions de ces deux quantités sont en effet différentes.

Pour $\Delta = \Delta_3$, on a $\frac{d\chi'}{dH_0} = 0$, ce qui donne

$$\Delta_3^2 r^2 (\Delta_3^2 + \beta H_1^2 + \alpha \gamma) + (\Delta_3^2 + H_1^2 + \gamma) (\Delta_3^2 - \beta H_1^2 - \alpha \gamma) = 0$$

$$r^2 = \omega_m^2 T_1^2 \rho = \frac{(\Delta_3^2 + H_1^2 + \gamma)(-\Delta_3^2 + \beta H_1^2 + \alpha \gamma)}{\Delta_3^2 (\Delta_3^2 + \beta H_1^2 + \alpha \gamma)} \quad (\text{III-27})$$

Les valeurs de α , β et γ sont déterminées au moyen de la courbe en M. On tire de l'équation précédente $T_1 \rho$, que l'on peut assimiler à T_1 .

B/ INFLUENCE DU MOUVEMENT DES SPINS SUR LA FORME ET SUR LES MOMENTS DES COURBES D'ABSORPTION

MOMENT DES COURBES DE RESONANCE

Les courbes d'absorption sont symétriques par rapport à une valeur H_0 du champ magnétique. Soit $f(H)$ la forme de la courbe du signal d'absorption. Le moment d'ordre n de la courbe par rapport à la valeur H_0 est défini par la relation :

$$M_n = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0)^n f(H) dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(H) dH} \quad (III-28)$$

La fonction $f(H)$ décroît suffisamment vite lorsqu'on s'écarte de la zone de résonance (H est alors très différent de H_0) pour que tous les moments aient une valeur finie. Comme les spectromètres donnent la dérivée $f'(H)$ du signal d'absorption, l'expression (III-28) s'intègre par parties et peut s'écrire :

$$M_n = \frac{1}{n+1} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0)^{n+1} f'(H) dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} (H-H_0) f'(H) dH} \quad (III-29)$$

Il est aisé de montrer que la connaissance de tous les moments d'une courbe permet théoriquement la détermination complète de cette dernière. Alors que le calcul direct de l'expression de la courbe d'absorption $f(H)$, à partir d'une structure donnée est un problème pratiquement impossible à résoudre (il faudrait utiliser des matrices dont l'ordre approcherait le nombre d'Avogadro), le calcul des moments, bien que très fastidieux lorsque l'ordre n augmente, ne présente néanmoins pas de difficultés insurmontables. En particulier, VAN VLECK (89) a calculé l'expression du deuxième moment :

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^2 \frac{h^2}{\pi^2} I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (\text{III-30})$$

$\vec{r}_{jk}$ représente le vecteur joignant les spins j et k ; $r_{jk} = |\vec{r}_{jk}|$; θ_{jk} est l'angle de $\vec{r}_{jk}$ avec le champ magnétique appliqué $\vec{H}_0$, γ le rapport gyromagnétique du noyau et I son spin.

Dans le cas d'une poudre, il faut prendre la valeur moyenne dans l'espace de $(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2$, ce qui donne l'expression :

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma^2 \frac{h^2}{\pi^2} I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (\text{III-32})$$

Si tous les spins sont des protons, l'expression (III-14) s'écrit

$$M_2 = 357 \sum \frac{1}{r^6} \quad (\text{III-32})$$

où M_2 est exprimé en gauss² et r en Å.

Si on suppose qu'un proton possède p voisins situés à la distance r, et que l'action des autres protons est négligeable, on obtient :

$$M_2 = 357 \frac{p}{r^6} \quad (\text{III-33})$$

En fait, la précision de la méthode est limitée : une partie importante de la contribution au deuxième moment provient des ailes de la courbe de résonance, plus ou moins perdues dans le bruit de fond, surtout si le rapport signal sur bruit est petit.

Lorsque l'intensité H_m du champ de modulation n'est pas négligeable devant la largeur de raie, le deuxième moment prend une valeur M_2' supérieure à M_2 . On peut cependant corriger cette valeur M_2' , ANDREW (90) ayant trouvé une relation liant M_2 , M_2' et H_m .

$$M_2' = M_2 + \frac{1}{4} H_m^2 \quad (\text{III-34})$$

Nous pouvons constater que, si la courbe d'absorption est une courbe de LORENTZ, tous ses moments sont infinis. On est alors amené à supposer qu'au voisinage de la zone de résonance, la courbe a une forme de LORENTZ, mais que loin de cette zone, elle décroît plus vite qu'une lorentzienne pure, de telle sorte que les moments aient une valeur finie.

D'autre part, il est aisé de montrer, à partir de la relation de VAN VLECK (89), que l'existence de mouvements de spins (tels que mouvements de rotation, de vibration, mouvement brownien) ne modifie pas la largeur du deuxième moment (91). Or, comme nous allons le voir ci-dessous, les mouvements des spins, tout en donnant à la raie de résonance une allure lorentzienne (tout au moins au voisinage de la résonance), rétrécissent celle-ci et, par suite, semblent diminuer la valeur du deuxième moment. Cette contradiction apparente s'explique ainsi : Séparons, dans l'expression du second moment M_2 , les contributions M_2'' correspondant à la partie observable de la courbe de résonance et M_2''' provenant des ailes de celle-ci, qui sont perdues dans le bruit de fond. Soit :

$$M_2 = M_2'' + M_2''' \quad (\text{III-35})$$

D'après la formule de VAN VLECK, M_2 n'est pas affecté par le mouvement des spins. Par suite de celui-ci, la raie de résonance a tendance à avoir une forme lorentzienne (91) ; la valeur M_2'' augmente donc (rappelons qu'une courbe de LORENTZ pure a un deuxième moment infini), et, par suite, M_2''' diminue. Or, il est bien évident que la détermination, à partir d'une courbe expérimentale, du second moment donne la valeur M_2'' , qui diminue effectivement en présence de mouvements des spins.

Pour déterminer M_2'' , il faut (91), dans le calcul de VAN VLECK, remplacer les termes d'interaction dépendant du temps, par leur moyenne dans le temps. Par exemple si les spins j et k d'un échantillon polycristallin tournent autour d'un axe OZ faisant un angle α avec le vecteur $\vec{r}_{jk}$ joignant les noyaux j et k , leur rotation a pour effet de multiplier les valeurs du second moment en milieu rigide par le facteur $\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \alpha)^2$, valeur moyenne dans le temps de la quantité $(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2$ qui se trouve dans la formule (III-13).

Si l'axe de rotation est perpendiculaire au vecteur joignant les deux atomes, ce facteur vaut $\frac{1}{4}$.

INFLUENCE DU MOUVEMENT SUR LA FORME DE LA RAIE D'ABSORPTION

Nous venons de dire que le mouvement des spins affecte la largeur et la forme de la raie de résonance. Il est facile de montrer (91) que, dans le cas d'un réseau rigide, celle-ci possède une allure gaussienne ; sa largeur est égale à $1,18\sqrt{M_2}$, où M_2 est le deuxième moment calculé au moyen de la formule de VAN VLECK.

Si les spins ne sont pas immobiles, nous supposons qu'à chaque instant, la distribution des champs locaux est la même que dans le cas d'un milieu rigide, mais qu'au cours du temps, les champs locaux en chaque point fluctuent ; cette fluctuation peut être caractérisée par un temps de corrélation τ_c . Nous sommes amenés à distinguer deux cas extrêmes.

1) Le temps de corrélation τ_c est très long, c'est-à-dire que $\gamma^2 M_2 \tau_c^2 \gg 1$: la fréquence des mouvements est petite par rapport à la largeur de la raie exprimée en hertz ; la forme et la largeur de la raie sont alors les mêmes qu'en milieu rigide (91).

2) Le temps de corrélation τ_c est très court, c'est-à-dire que $\gamma^2 M_2 \tau_c^2 \ll 1$: la fréquence des mouvements des spins est très grande par rapport à la largeur de la raie. Dans ce cas (91), la raie a une forme lorentzienne ; sa largeur est voisine de

$$\delta = \gamma M_2 \tau_c \quad (\text{III-36})$$

Elle est très inférieure à la largeur $1,18\sqrt{M_2}$ en milieu rigide ; cependant, loin de la zone de résonance, la courbe n'est plus tout à fait lorentzienne, mais décroît plus vite ; on peut le vérifier à partir des transformations (L) décrites ci-après (voir "détermination des composantes des signaux complexes") ; les transformées des courbes enregistrées s'écartent de la droite théorique pour les grandes valeurs de $\Delta = H - H_{\text{résonance}}$.

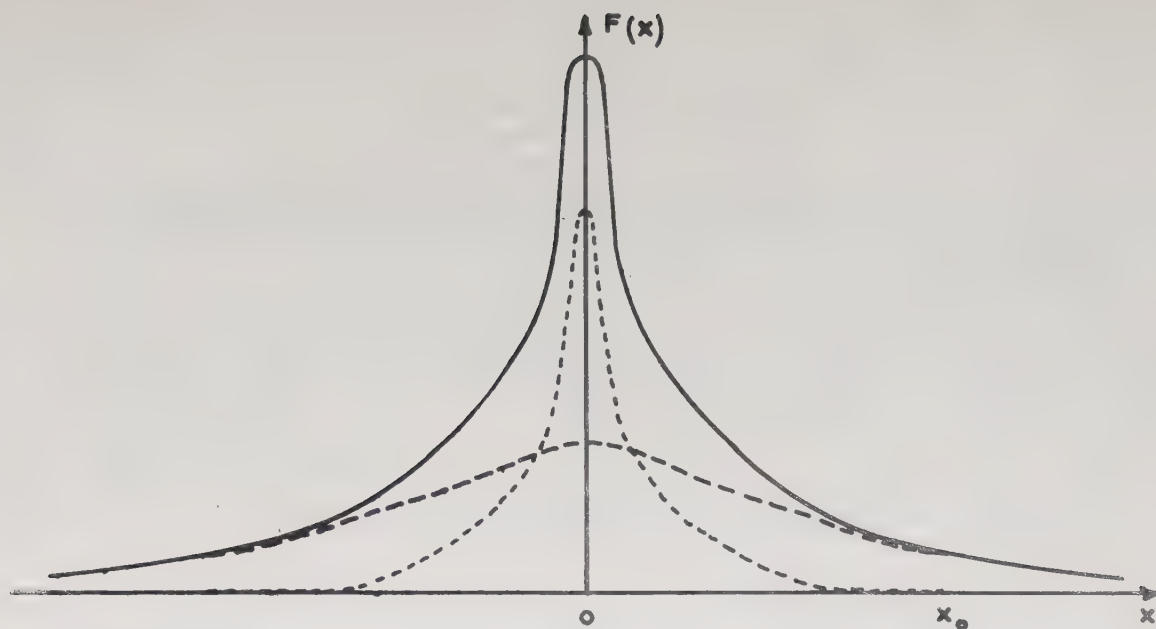


FIGURE III 10

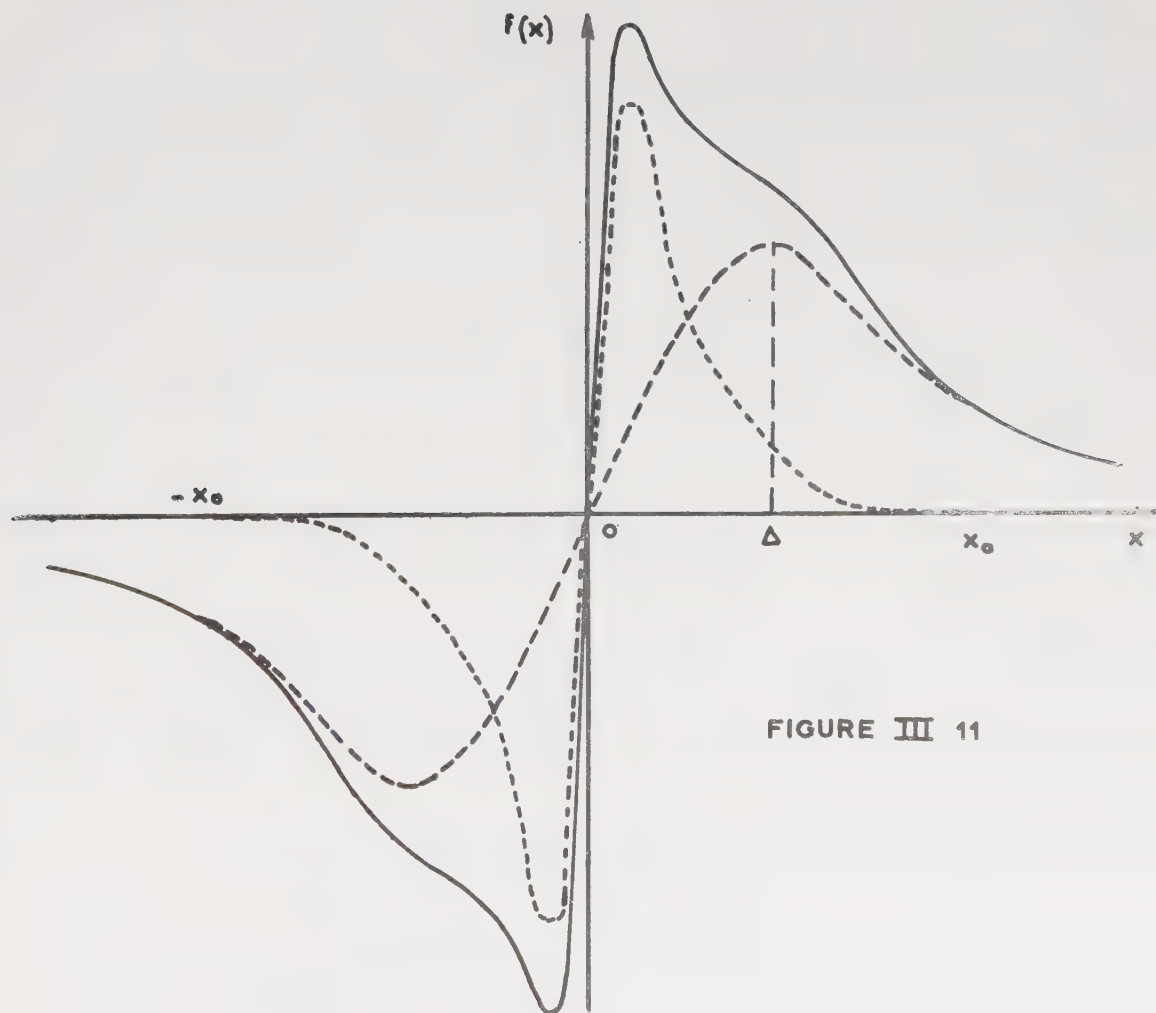


FIGURE III 11

C / DETERMINATION DES COMPOSANTES DE SIGNAUX COMPLEXES

Nous avons constaté que les signaux de R.M.N. enregistrés en large bande sur le mode absorption sont souvent formés de deux ou plusieurs raies, toutes centrées sur la valeur H_0 du champ magnétique appliqué. Nous avons donc été amené à trouver une méthode permettant de différencier ces courbes et, par suite, de déterminer les paramètres nucléaires en relation avec chacune d'elles (92).

Nous supposons que le signal d'absorption (figure III-10 ci-contre) de l'échantillon étudié est formé par la superposition de deux courbes de largeurs très différentes. Le signal enregistré, dérivé de cette courbe d'absorption, est représenté figure III-11.

Nous nous proposons de déterminer les caractéristiques de la raie large (largeur 2Δ aux points d'inflexion, hauteur), puis celle de la raie étroite.

Nous analyserons successivement le cas où le signal large a :

- soit la forme d'une courbe de Gauss
- soit la forme d'une courbe de Lorentz
- soit la forme d'une courbe intermédiaire des deux précédentes.

Cette méthode ne présente un intérêt que si pour $x = \Delta$, la hauteur du signal étroit n'est pas nulle.

Nous voyons (figure III-11) que, pour une valeur de x supérieure à x_0 , l'amplitude du signal étroit est nulle. La hauteur de la raie large correspondant à chaque valeur de $x > x_0$ est donc égale à la hauteur du signal enregistré.

1 - LA RAIE LARGE A UNE FORME GAUSSIENNE

Soient $F(x)$, la fonction représentative de la courbe réelle d'absorption du signal large et $f(x)$ la fonction dérivée obtenue expérimentalement.

La courbe de Gauss peut être représentée par la fonction normalisée :

$$F_g(x) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} \quad (\text{III-37})$$

$$f_g(x) = -\frac{x}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} \quad (\text{III-38})$$

$$\text{avec } \int_{-\infty}^{+\infty} F_g(x) dx = 1 \quad (\text{III-39})$$

Nous ne connaissons qu'une faible partie de la courbe large étudiée ($x > x_0$). Il nous est donc impossible de choisir les unités sur les axes de telle sorte que la surface du signal large $F(x)$ soit égale à un. C'est pourquoi nous devons introduire un coefficient d'amplification inconnu k . La fonction caractéristique du signal enregistré est alors :

$$f_g(x) = \frac{k}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} x e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} \quad (\text{III-40})$$

Cette équation peut encore s'écrire :

$$\frac{x^2}{2\Delta^2} \log e + \log f + 3 \log \Delta + \log \sqrt{2\pi} - \log k - \log x = 0 \quad (\text{III-41})$$

Elle est de la forme

$$Y = a X + b$$

avec

$$(G) \begin{cases} Y = \log x - \log f \\ X = x^2 \end{cases} \quad \begin{cases} a = \frac{\log e}{2 \Delta^2} = \frac{0,21715}{\Delta^2} \\ b = 3 \log \Delta + \log \sqrt{2\pi} - \log k \end{cases}$$

$$\Delta^2 = \frac{0,21715}{\text{pente de la droite}} \quad (\text{III-42})$$

La pente de la droite transformée de la fonction $f(x)$ par l'opération précédente donne la largeur Δ de la courbe étudiée. Nous pouvons déterminer point par point cette dernière à partir de sa transformée linéaire. Remarquons qu'un changement dans la valeur de k se traduit par une translation de la droite parallèlement à l'axe Y .

- LA RAIE LARGE A UNE FORME LORENTZIENNE

Utilisons les mêmes notations que précédemment :

$$F_1(x) = \frac{\Delta\sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{x^2 + 3\Delta^2} \quad (\text{III-43})$$

$$f_1(x) = \frac{\Delta\sqrt{3}}{\pi} \frac{2x}{(x^2 + 3\Delta^2)^2} \quad (\text{III-44})$$

En faisant intervenir le coefficient d'amplification k

$$f_1(x) = \Delta \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \frac{kx}{(x^2 + 3\Delta^2)^2} \quad (\text{III-45})$$

Cette équation peut s'écrire :

$$(x^2 + 3\Delta^2)^2 = \Delta \frac{2\sqrt{3}}{\pi} k \frac{x}{f}$$

$$x^2 = \sqrt{\Delta} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt[4]{3} \sqrt{k} \sqrt{\frac{x}{f}} - 3\Delta^2 \quad (\text{III-46})$$

qui est de la forme

$$Y = aX + b$$

avec

(voir page suivante)

$$(1) \begin{cases} Y = x^2 \\ X = \sqrt{\frac{x}{f}} \end{cases} \quad \begin{cases} a = \frac{\sqrt{2} \sqrt[4]{3}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{k \Delta} \\ b = -3 \Delta^2 \end{cases}$$

Dans ce cas, l'ordonnée à l'origine de la transformée linéaire de la courbe enregistrée permet le calcul de la largeur Δ .

Nous constatons d'une part, que la droite doit couper l'axe OY en un point d'ordonnée négative, d'autre part, qu'un changement dans la valeur de k se traduit par une affinité parallèlement à OX.

5 - CAS GENERAL

Dans ce cas, la raie large ne peut être représentée ni par une fonction $F_g(x)$, ni par une fonction $F_1(x)$. Nous supposons alors :

a) que la fonction représentative de la raie large est une combinaison linéaire des fonctions simples précédentes, d'où

$$F(x) = c_g F_g(x) + c_1 F_1(x) \quad (\text{III-47})$$

$$f(x) = c_g f_g(x) + c_1 f_1(x) \quad (\text{III-48})$$

$$\text{avec } c_g + c_1 = 1 \quad (\text{III-49})$$

b) que les fonctions $F_g(x)$, $F_1(x)$, donc $F(x)$ (représentative du signal) ont même largeur Δ .

$$F(x) = \frac{k}{\Delta \sqrt{2\pi}} c_g e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} - k c_1 \frac{\Delta \sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{x^2 + 3\Delta^2} \quad (\text{III-50})$$

$$f(x) = \frac{k c_g}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} x e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} + k c_1 \frac{2\Delta \sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{(x^2 + 3\Delta^2)^2} \quad (\text{III-51})$$

α) Faisons la transformation (G)

$$(G) \quad \begin{cases} Y = -\log \frac{f}{x} \\ X = x^2 \end{cases}$$

L'équation (III-51) s'écrit :

$$\log \frac{f}{x} = \log k + \log \left[\frac{c_g e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}}}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} + c_1 \frac{2\Delta \sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{(x^2 + 3\Delta^2)^2} \right] \quad (\text{III-52})$$

$$Y = -\log k - \log \left[\frac{c_g e^{-\frac{X}{2\Delta^2}}}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} + \left[c_1 \frac{2\Delta \sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{(X + 3\Delta^2)^2} \right] \right] \quad (\text{III-53})$$

Si $c_1 = 0$, on retrouve la droite $Y = -\log k - \log \frac{1}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} + \frac{X}{2\Delta^2} \log e$.

Si $c_g = 0$, $Y = -\log k - \log \frac{2\Delta \sqrt{3}}{\pi} + \log (X + 3\Delta^2)$.

La figure (III-12) représente cette transformée pour $c_g = 1$, $0,9 - 0,5 - 0,2$ et 0 . La position de ces courbes n'est définie qu'à une translation près (parallèlement à OY). Nous avons porté en abscisse $\frac{X}{\Delta^2}$ et non X , de manière à avoir la forme de la courbe en unités sans dimensions. Nous remarquons qu'il est pratiquement impossible de faire coïncider la transformée d'une courbe expérimentale avec l'une quelconque des courbes précédentes car l'ordonnée (à cause de k), l'échelle des abscisses (par l'intermédiaire de Δ) et le rapport c_g/c_1 sont inconnus.

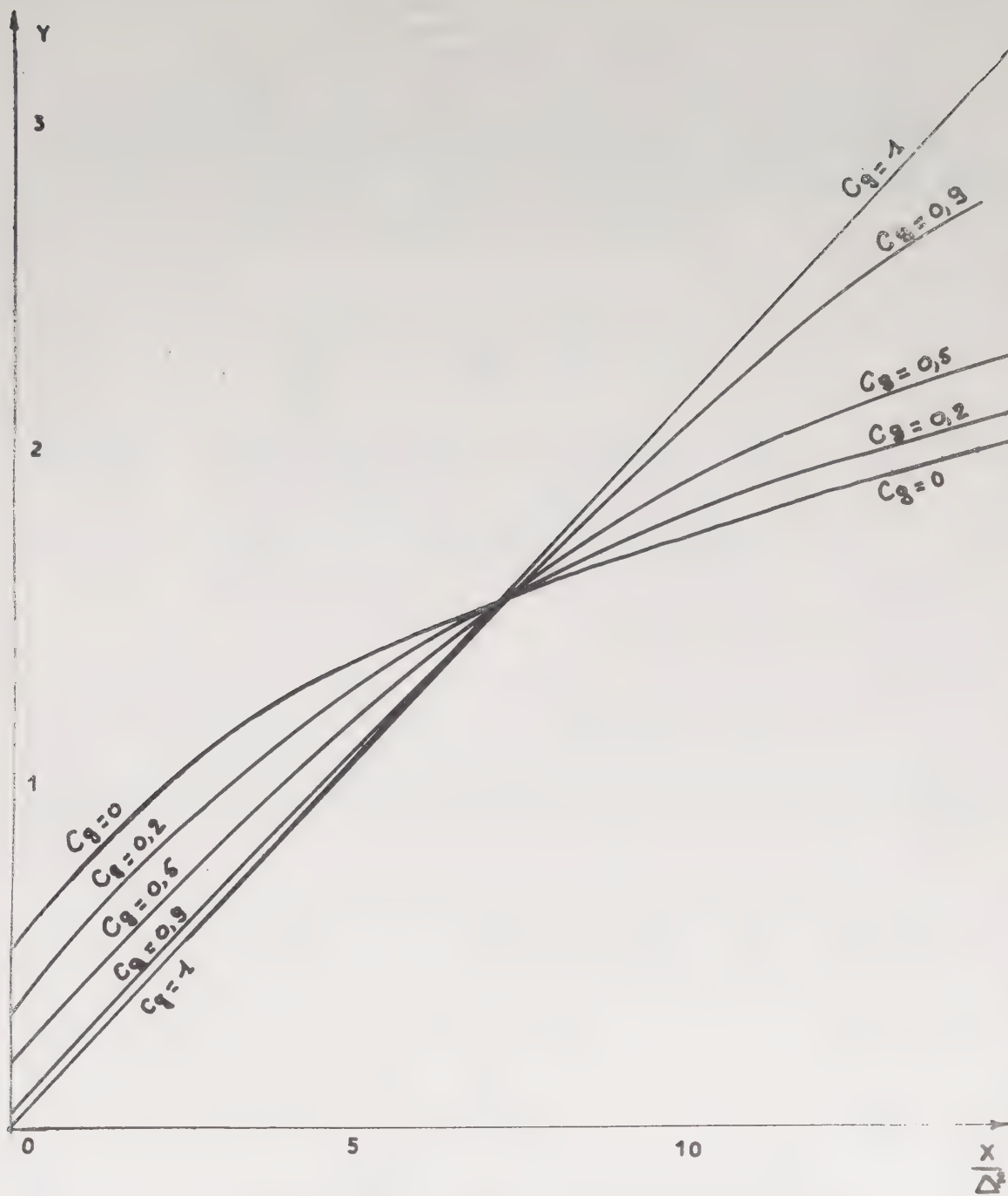


FIGURE III 12 : Forme des transformées (G)

Pour déterminer l'erreur commise sur la mesure de Δ lorsque $C_1 \neq 0$, nous assimilons, au voisinage d'un point d'abscisse $n = \frac{X}{\Delta^2}$, la transformée obtenue à la tangente en ce point. La pente de celle-ci au point d'abscisse X est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dX} \frac{1}{\log e} &= \frac{\frac{c_g e^{-\frac{X}{2\Delta^2}}}{2\Delta^5 \sqrt{2\pi}} + c_1 \frac{4\Delta \sqrt{3}}{\pi (X + 3\Delta^2)^2}}{\frac{c_g}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{X}{2\Delta^2}} + c_1 \frac{2\Delta \sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{(X + 3\Delta^2)^2}} \\ \frac{dY}{dX} \frac{1}{\log e} &= \frac{\frac{c_g}{2\Delta^5 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{X}{2\Delta^2}} + c_1 \frac{8\sqrt{3}}{2\Delta^5 \pi} \frac{1}{(\frac{X}{\Delta^2} + 3)^2}}{\frac{c_g}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{X}{2\Delta^2}} + c_1 \frac{2\sqrt{3}}{\Delta^3 \pi} \frac{1}{(\frac{X}{\Delta^2} + 3)^2}} \quad (\text{III-54}) \end{aligned}$$

Puisque $\frac{X}{\Delta^2} = n^2$

$$\frac{dY}{dX} \frac{1}{\log e} = \frac{1}{2\Delta^2} \left[\frac{c_g \sqrt{\pi} e^{-n^2/2} + c_1 \frac{8\sqrt{6}}{(n^2+3)^3}}{c_g \sqrt{\pi} e^{-n^2/2} + c_1 \frac{2\sqrt{6}}{(n^2+3)^2}} \right] \quad (\text{III-55})$$

$$\begin{aligned}
 (\text{largeur calculée})^2 &= \frac{1}{2 \frac{dY}{dX} \log e} = \Delta^2 \left[\frac{c_g \sqrt{\pi} e^{-n^2/2} + c_1 2 \sqrt{6/(n^2+3)^2}}{c_g \sqrt{\pi} e^{-n^2/2} + c_1 8 \sqrt{6/(n^2+3)^3}} \right] = \\
 &= \Delta^2 \lambda_g^2
 \end{aligned}
 \tag{III-56}$$

$$\text{largeur calculée} = \lambda_g \Delta
 \tag{III-57}$$

$$\text{avec } \lambda_g = \sqrt{\frac{c_g \sqrt{\pi} e^{-n^2/2} + c_1 2 \sqrt{6/(n^2+3)^2}}{c_g \sqrt{\pi} e^{-n^2/2} + c_1 8 \sqrt{6/(n^2+3)^3}}}
 \tag{III-58}$$

Le coefficient λ_g représente l'erreur commise lorsque la courbe n'est pas exactement gaussienne. Il dépend de c_g et de n (c'est-à-dire du point où l'on fait la mesure). Pour avoir la valeur exacte Δ , il faut donc diviser la valeur calculée par λ_g .

Le tableau (III-1) représente les valeurs de ce coefficient en fonction de c_g et n . Nous constatons que pour $n > 1$, λ_g est toujours supérieur à un. La largeur calculée est donc plus grande que la largeur réelle.

Nous remarquons que pour $n = 1$, λ_g est égal à 1. Ce cas est naturellement sans intérêt puisqu'il implique la connaissance expérimentale de Δ .

B) Appliquons la transformation (L)

$$(L) \quad \left\{ \begin{array}{l} y = x^2 \\ x = \sqrt{\frac{x}{f}} \end{array} \right. \quad \frac{f}{x} = \frac{1}{x^2}$$

L'équation (III-51) s'écrit :

$$\frac{1}{X^2} \times \frac{1}{k} = c_1 \frac{2\Delta\sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{(Y+3\Delta^2)^2} + \frac{c_g}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{Y}{2\Delta^2}} \quad (\text{III-59})$$

Si $C_g = 0$, on retrouve la droite $X = \frac{1}{\sqrt{k}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2\Delta} \sqrt[4]{3}} (Y + 3\Delta^2)$.

Si $C_1 = 0$, $X = \sqrt{\frac{\Delta^3 \sqrt{2\pi}}{k}} e^{\frac{Y}{2\Delta^2}}$

$$\text{ou } Y = \frac{2\Delta^2}{\log e} (2 \log X - \log \frac{\Delta^3 \sqrt{2\pi}}{k})$$

La figure (III-13) représente cette transformée pour $C_1 = 1 - 0,9 - 0,5 - 0,2 - 0$.

Comme précédemment, nous assimilons la courbe à sa tangente au point (X_0, Y_0) d'ordonnée $Y_0 = n^2 \Delta^2$. L'équation de la tangente s'écrit :

$$X - X_0 = X'_0 (Y - Y_0) \quad (\text{III-60})$$

L'ordonnée à l'origine de cette tangente est

$$Y = Y_0 - \frac{X_0}{X'_0} = -3 (\text{largeur calculée})^2 \quad (\text{III-61})$$

$$\text{donc } (\text{largeur calculée})^2 = \frac{X_0}{3X'_0} - \frac{Y_0}{3}$$

Divisons (III-59) par rapport à Y

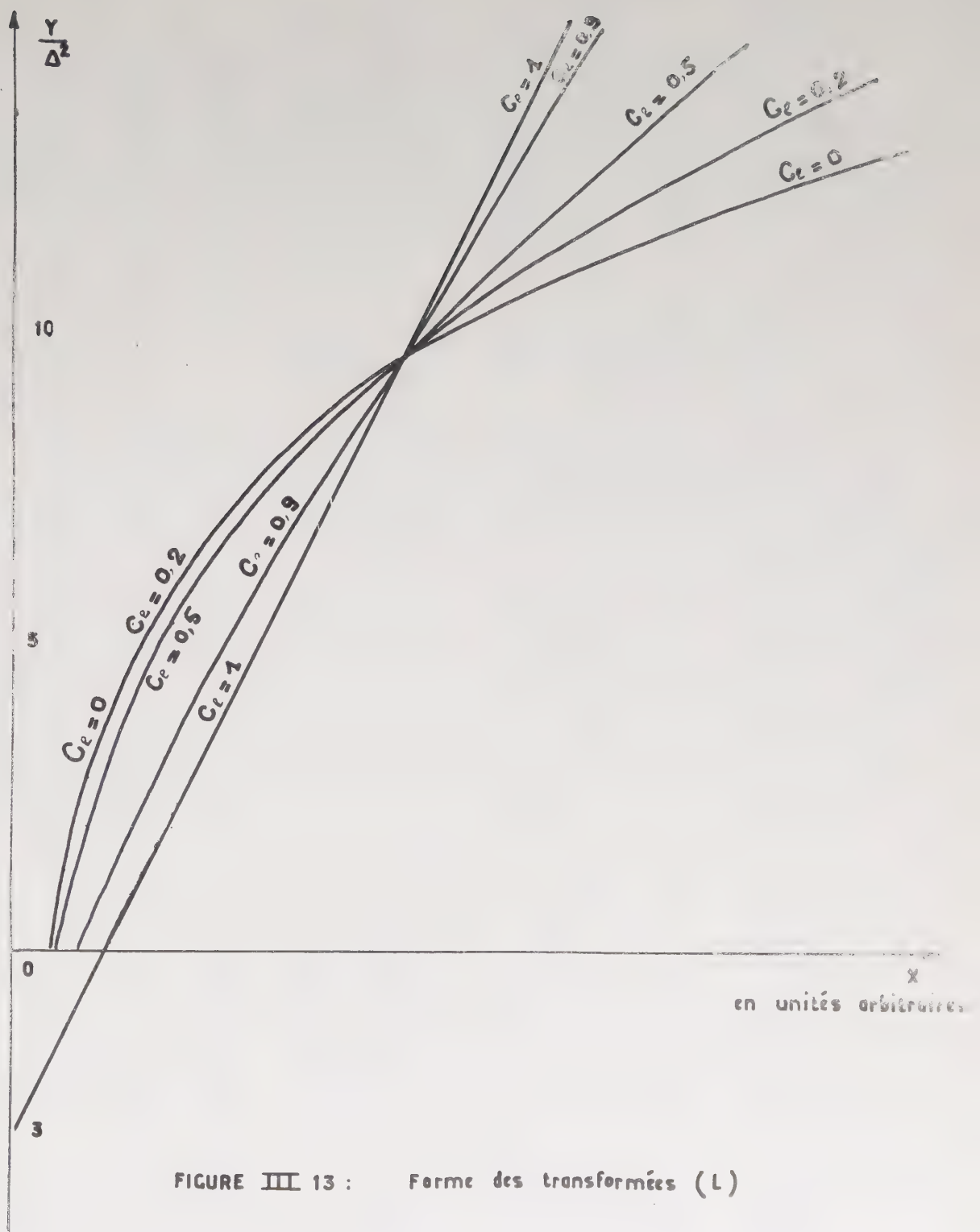


FIGURE III 13 : Forme des transformées (L)

TABLEAU III-1
Valeurs du coefficient λ_g

$n \downarrow \begin{matrix} c_g \rightarrow \\ n \end{matrix}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
0	0,8660	0,8963	0,9191	0,9369	0,9512	0,9630	0,9728	0,9811	0,9883	0,9945	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,5	1,1456	1,120	1,0807	1,0594	1,0439	1,0322	1,0230	1,0155	1,0095	1,0045	1
1,6	1,1790	1,1240	1,0897	1,0662	1,0490	1,0360	1,0258	1,0174	1,0106	1,0048	1
1,7	1,2135	1,1482	1,1073	1,0793	1,0588	1,0432	1,0309	1,0210	1,0127	1,0055	1
1,8	1,2490	1,1737	1,1261	1,0934	1,0694	1,0510	1,0365	1,0248	1,0151	1,0070	1
1,9	1,2855	1,2008	1,1465	1,1090	1,0812	1,0598	1,0429	1,0292	1,0178	1,0082	1
2	1,3229	1,2294	1,1687	1,1260	1,0943	1,0698	1,0501	1,0341	1,0208	1,0100	1
2,1	1,3611	1,2600	1,1930	1,1450	1,1090	1,0810	1,0585	1,0342	1,0244	1,0114	1
2,2	1,4000	1,2927	1,2197	1,1665	1,1260	1,0940	1,0681	1,0467	1,0286	1,0153	1
2,3	1,4396	1,3275	1,2490	1,1908	1,1453	1,1091	1,0795	1,0547	1,0337	1,0157	1
2,4	1,4799	1,3648	1,2815	1,2178	1,1676	1,1268	1,0929	1,0643	1,0398	1,0186	1
2,5	1,5207	1,4045	1,3171	1,2486	1,1932	1,1475	1,1088	1,0758	1,0472	1,0221	1
3	1,7320	1,6360	1,575	1,4651	1,3881	1,3155	1,2470	1,1815	1,1188	1,0585	1
3,5	1,9525	1,9000	1,8420	1,7783	1,7077	1,6288	1,5395	1,4375	1,3185	1,1766	1
4	2,1794	2,1600	2,1365	2,1079	2,0720	2,0258	1,9641	1,8772	1,7454	1,5183	1
4,5	2,4109	2,4060	2,4000	2,3918	2,3814	2,3670	2,3463	2,3131	2,2519	2,1009	1
5	2,6458	2,6448	2,6436	2,6420	2,6400	2,6373	2,6332	2,6264	2,6128	2,5738	1

$$\frac{2X'}{X^3} \frac{1}{k} = c_1 \frac{4\Delta \sqrt{3}}{\pi (Y+3\Delta^2)^3} + \frac{c_g}{2\Delta^5 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{Y}{2\Delta^2}} \quad (\text{III-62})$$

$$\frac{X}{X'} = \frac{c_1 \frac{2\Delta^4 \sqrt{3}}{\pi \Delta^3} \frac{1}{(Y+3\Delta^2)^2} + \frac{c_g}{\Delta^3 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{Y}{2\Delta^2}}}{c_1 \frac{2\Delta^6 \sqrt{3}}{\pi \Delta^5} \frac{1}{(Y+3\Delta^2)^3} + \frac{c_g}{4\Delta^5 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{Y}{2\Delta^2}}} \quad (\text{III-63})$$

Puisque $Y = n^2 \Delta^2$

$$\frac{X}{X'} = \frac{c_1 \frac{2\sqrt{3}}{\pi (n^2+3)^2} + \frac{c_g}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{n^2}{2}}}{c_1 \frac{2\sqrt{3}}{\pi (n^2+3)^3} + \frac{c_g}{4\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{n^2}{2}}} \quad (\text{III-64})$$

$$\text{d'où (larg. calculée)}^2 = \frac{X_o}{3X'_o} - \frac{Y_o}{3} = \Delta^2 \left[\frac{\frac{c_1 2\sqrt{3}}{\pi (n^2+3)^2} + \frac{c_g}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{n^2}{2}}}{\frac{c_1 6\sqrt{3}}{\pi (n^2+3)^3} + \frac{3c_g}{4\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{n^2}{2}}} - \frac{n^2}{3} \right] \quad (\text{III-65})$$

$$(\text{larg. calcul.})^2 = \Delta^2 \left[\frac{c_1 \frac{24\sqrt{6}}{(n^2+3)^3} + c_g \sqrt{\pi} (4-n^2) e^{-\frac{n^2}{2}}}{c_1 \frac{24\sqrt{6}}{(n^2+3)^3} + c_g 3\sqrt{\pi} e^{-\frac{n^2}{2}}} \right] = \Delta^2 \lambda^2 \quad (\text{III-66})$$

$$\text{largeur calculée} = \lambda_1 \Delta \quad (\text{III-67})$$

$$\text{avec } \lambda_1 = \sqrt{\frac{c_1 \frac{24\sqrt{6}}{(n^2+3)^3} + c_g \sqrt{\pi} (4-n^2) e^{-\frac{n^2}{2}}}{c_1 \frac{24\sqrt{6}}{(n^2+3)^3} + c_g 3\sqrt{\pi} e^{-\frac{n^2}{2}}}} \quad (\text{III-68})$$

Comme précédemment, λ_1 représente l'erreur que l'on commet lorsque la courbe n'est pas exactement lorentzienne. Le coefficient λ_1 dépend de c_1 et de n . Pour avoir la largeur exacte, il faut diviser la valeur calculée par λ_1 .

Le tableau (III-2) représente les valeurs de ce coefficient en fonction de c_1 et n . Nous constatons que pour $n > 1$, λ_1 est toujours inférieur à un. La largeur calculée est donc plus petite que la largeur réelle. Comme précédemment, le cas $n = 1$ est sans intérêt.

Lorsque la tangente coupe l'axe OY en un point d'ordonnée positive, le numérateur dans l'expression de λ_1^2 est négatif. Dans ce cas, la méthode n'est pas applicable.

8) Discussion de l'erreur commise

D'après les tableaux III-1 et III-2, nous constatons que :

- si l'on fait une transformation de type (G), l'erreur commise est inférieure à 10 % si $c_1 \leq 0,5$ et s'il est possible de faire la mesure

TABLEAU III-2

VALEURS DU COEFFICIENT λ_1

$\begin{array}{c} C_1 \\ n \downarrow \end{array}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
0	1,1547	1,1484	1,1412	1,1330	1,1233	1,1120	1,0984	1,0818	1,0613	1,0350	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,5	0,7638	0,7705	0,7783	0,7877	0,7990	0,8129	0,8305	0,8533	0,8845	0,9294	1
1,6	0,6928	0,7021	0,7130	0,7259	0,7412	0,7600	0,7835	0,8138	0,8544	0,9118	1
1,7	0,6083	0,6210	0,6357	0,6530	0,6735	0,6983	0,7289	0,7679	0,8195	0,8913	1
1,8	0,5033	0,5214	0,5421	0,5660	0,5937	0,6268	0,6669	0,7169	0,7817	0,8699	1
1,9	0,3606	0,3897	0,4217	0,4571	0,4953	0,5425	0,5960	0,6605	0,7413	0,8479	1
2	0	0,1603	0,2150	0,3013	0,3701	0,4385	0,5130	0,5977	0,6984	0,8257	1
2,1					0,1539	0,2966	0,4123	0,5274	0,6538	0,8041	1
2,2							0,2778	0,4483	0,6083	0,7840	1
2,3								0,3561	0,5628	0,7659	1
2,4								0,2400	0,5190	0,7508	1
2,5									0,4792	0,7394	1
3									0,4390	0,7541	1
3,5								0,3646	0,6635	0,8536	1
4						0,3722	0,6251	0,8365	0,8675	0,9418	1
4,5			0,1054	0,6193	0,7679	0,8488	0,9005	0,9365	0,9632	0,9837	1
5		0,7145	0,8775	0,9296	0,9550	0,9702	0,9802	0,9873	0,9926	0,9967	1

pour une valeur de x inférieure à 2Δ . Dès que l'une de ces conditions n'est plus remplie, l'erreur devient très importante.

- si l'on applique la transformation de type (L), l'erreur devient très importante dès que $c_g > 0,1$.

Nous en concluons que cette méthode est facilement utilisable lorsque la raie n'est pas trop éloignée d'une forme pure de Lorentz ou de Gauss. Cependant, dans le cas contraire, elle peut parfois être encore appliquée. En effet, il arrive parfois que la raie large évolue de telle sorte que le rapport $\frac{c_g}{c_l}$ ne varie pratiquement pas. Si l'on peut calculer ce dernier dans un cas particulier (par exemple dans le cas où la raie fine est négligeable), il devient possible de déterminer l'erreur relative $\lambda - 1$, donc de connaître la valeur exacte de Δ .

4) - Méthode d'identification

Cette méthode est applicable lors que c_g et c_l sont assez différents de zéro.

L'équation (III-59) obtenue par application de la transformation (L) peut s'écrire :

$$\frac{1}{X^2} \times \frac{1}{k} = c_l \frac{2\sqrt{3}}{\pi\Delta^3} \frac{1}{\left(\frac{Y}{\Delta^2} + 3\right)^2} + c_g \frac{1}{\Delta^3\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{Y}{2\Delta^2}} \quad (\text{III-69})$$

$$\text{d'où } \frac{1}{X^2} \times \frac{1}{c_l} \times \frac{1}{k} \times \frac{\pi\Delta^3}{2\sqrt{3}} = \frac{1}{\left(\frac{Y}{\Delta^2} + 3\right)^2} + \frac{c_g}{c_l} \sqrt{\frac{\pi}{24}} e^{-\frac{Y}{2\Delta^2}} \quad (\text{III-70})$$

Considérons trois points de la courbe transformée X_1, Y_1, X_2, Y_2 et X_3, Y_3 (tels que $Y_i = x_i^2$ et $X_i = \sqrt{\frac{x_i}{f_i}}$).

Posons :

$$\frac{X_2^2}{X_1^2} = a \quad (\text{III-71})$$

$$\text{et } \frac{X_3^2}{X_2^2} = b \quad (\text{III-72})$$

Remplaçons dans l'équation (III-70), X et Y respectivement par

X_1, X_2, X_3 et Y_1, Y_2, Y_3 . Les équations (III-71) et (III-72) deviennent :

$$\frac{\frac{1}{(Y_1 t + 3)^2} + u e^{-\frac{Y_1 t}{2}}}{\frac{1}{(Y_2 t + 3)^2} + u e^{-\frac{Y_2 t}{2}}} = a \quad (\text{III-73})$$

$$\frac{\frac{1}{(Y_2 t + 3)^2} + u e^{-\frac{Y_2 t}{2}}}{\frac{1}{(Y_3 t + 3)^2} + u e^{-\frac{Y_3 t}{2}}} = b \quad (\text{III-74})$$

$$\text{avec } \frac{c_g}{c_1} \sqrt{\frac{\pi}{24}} = u \quad (\text{III-75})$$

$$\text{et } \frac{1}{\Delta^2} = t \quad (\text{III-76})$$

$\underline{t}$ et $\underline{u}$ sont les inconnues.

Les équations (III-73) et (III-74) peuvent s'écrire :

$$u = \frac{\frac{a}{(Y_2 t + 3)^2} - \frac{1}{(Y_1 t + 3)^2}}{e^{-\frac{Y_1 t}{2}} - a e^{-\frac{Y_2 t}{2}}} \quad (\text{III-77})$$

$$u = \frac{\frac{b}{(Y_3 t + 3)^2} - \frac{1}{(Y_2 t + 3)^2}}{e^{-\frac{Y_2 t}{2}} - b e^{-\frac{Y_3 t}{2}}} \quad (\text{III-78})$$

L'intersection de ces deux courbes représentées dans un plan (t, u) détermine $\underline{t}$ et $\underline{u}$, donc Δ et le rapport c_g^0/c_1 .

Forme des courbes $u = u(t)$

Ces courbes sont pratiquement construites par points. Seules ont d'ailleurs un intérêt les valeurs positives de $\underline{u}$ et $\underline{t}$; mais il est souvent utile, pour la commodité du tracé, de déterminer les courbes même en dehors du premier quadrant. Aussi donnons-nous la forme complète. Pour que celle-ci soit bien définie, nous supposons que :

$$Y_2 \neq Y_1 \sqrt{a} \quad \text{et} \quad Y_3 \neq Y_2 \sqrt{b}$$

$$\text{soit} \quad \frac{Y_2^2}{Y_1^2} \neq a = \frac{X_2^2}{X_1^2}$$

c'est-à-dire

$$\frac{Y_2}{Y_1} \neq \frac{X_2}{X_1} ; \quad \frac{Y_3}{Y_2} \neq \frac{X_3}{X_2} ; \quad \frac{Y_3}{Y_1} \neq \frac{X_3}{X_1}$$

Les trois points sont tels qu'il n'y en a pas deux alignés avec l'origine.
On constate que toutes ces courbes passent par le point $(t = 0, u = -\frac{1}{9})$,
et qu'elles ont pour asymptote

$$t = \frac{2 \log_e a}{Y_2 - Y_1}$$

Trois cas sont alors à considérer :

1er cas $\frac{3(\sqrt{a}-1)}{Y_2 - Y_1 \sqrt{a}} < 0$ ou $Y_2 < Y_1 \sqrt{a}$ (on suppose $a > 1$).

On obtient la courbe n° 1 de la figure (III-14).

2ème cas $\frac{3(\sqrt{a}-1)}{Y_2 - Y_1 \sqrt{a}} > 2 \frac{\log_e a}{Y_2 - Y_1}$ (courbe n° 2)

3ème cas $\frac{2 \log_e a}{Y_2 - Y_1} > 3 \frac{(\sqrt{a}-1)}{Y_2 - Y_1 \sqrt{a}} > 0$ (courbe n° 3)

Si $Y_2 - Y_1 \sqrt{a}$ était nul, la forme de la courbe correspondante
serait mal définie, intermédiaire entre les deux premiers cas précé-
dents et la précision de la méthode serait très faible.

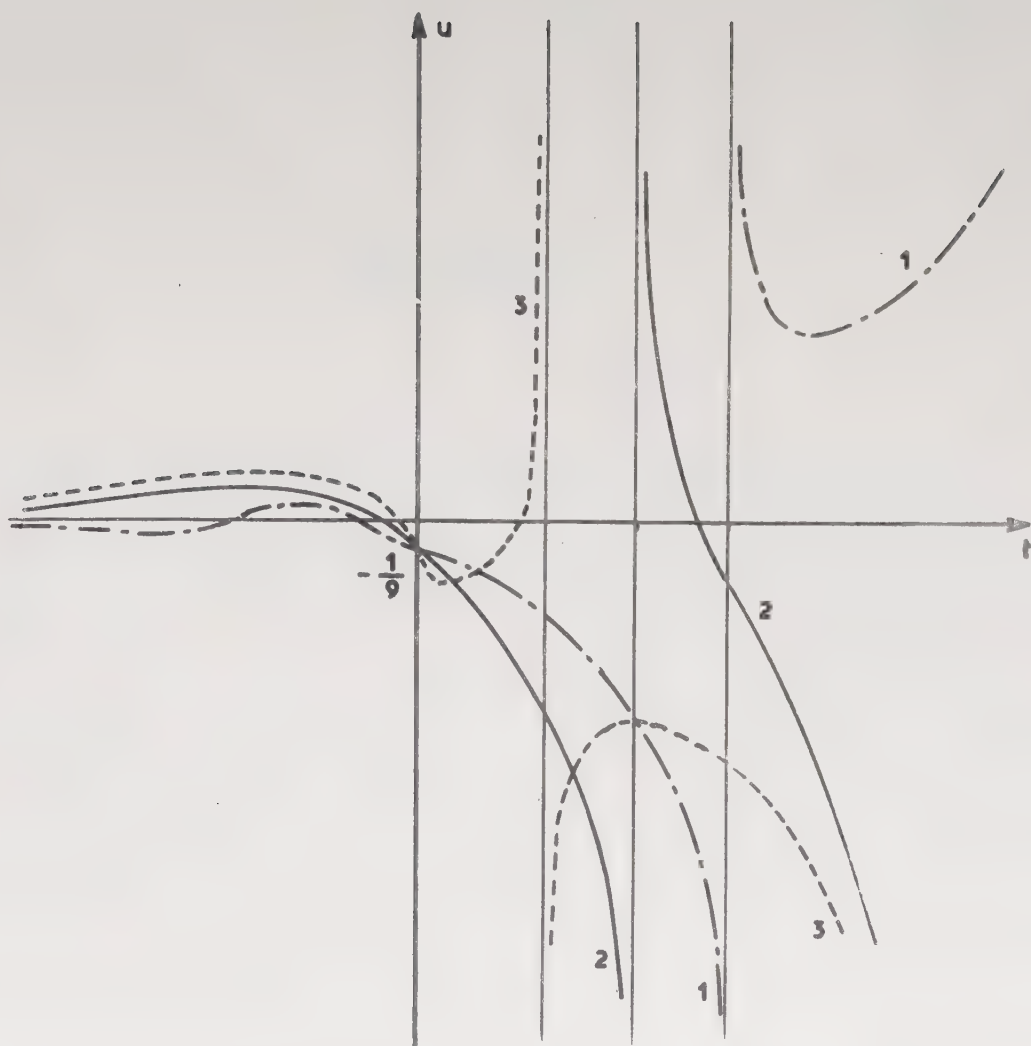


FIGURE III-14 : Forme des courbes $u = u(t)$

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA R.M.N. A L'ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION DES SOLIDES ACTIFS

= - =

CHAPITRE IV

APPLICATION DE LA R.M.N. A L'ETUDE DE L'EAU DE

CONSTITUTION DES SOLIDES ACTIFS

Lors d'études préliminaires, le signal d'absorption des protons de l'eau de constitution contenue dans nos solides s'est révélé difficilement utilisable, voire indétectable dès que la température de préparation des échantillons dépasse 400° à 500° C. Ceci provient à la fois de la faible teneur en eau de ceux-ci et de la valeur relativement grande du temps de relaxation spin-milieu T_1 . C'est la raison pour laquelle nous avons généralement opéré sur le mode dispersion en utilisant un champ de radiofréquence H_1 grand. Nous avons cependant vérifié, dans la mesure du possible, les résultats obtenus en les comparant à ceux déduits des courbes classiques d'absorption, quand ces dernières pouvaient être enregistrées.

APPAREILLAGE

Les expériences ont été réalisées sur la partie large bande d'un spectromètre VARIAN DP 60. Pour les études possibles en absorption, la valeur maximale du champ H_1 de radiofréquence à 56,4 MHz est 0,18 gauss. Dans le cas, beaucoup plus général, où nous avons appliqué la théorie précédente en champ H_1 fort, nous avons remplacé l'émetteur 56,4 MHz par l'émetteur à fréquence variable 2 - 16 MHz. Ce dernier a été réglé à 8 MHz de façon à pouvoir utiliser trois valeurs de H_1 suffisamment élevées et différentes (voir théorie précédente). Celles-ci ont été mesurées par la méthode d'ANDERSON (93).

$$H_1 = 0,71 \text{ gauss} \quad H_1' = 0,43 \text{ gauss} \quad H_1'' = 0,088 \text{ gauss}$$

A/ GEL DE SILICE

I - RESULTATS OBTENUS SUR LE MODE DISPERSION

1. - Résultats qualitatifs

Nous avons étudié l'évolution du signal R.M.N. en champ H_1 fort, en fonction d'une part de la température de traitement thermique préalable du solide (comprise entre 150°C et 800°C), d'autre part de la fréquence de modulation $\nu_m = \omega_m / 2\pi$ du champ S .

Le balayage du champ H_0 est suffisamment lent pour que tous les signaux enregistrés soient symétriques. Nous verrons en effet plus loin que, dans le cas contraire, les courbes peuvent présenter une dissymétrie, les deux maxima $(S_1) \pm A_1$ n'étant plus égaux.

La figure IV-1 et le tableau IV-1 montrent l'évolution de la forme de la courbe enregistrée pour le gel de silice traité à 150°C en fonction de la fréquence ν_m de la modulation. Nous constatons que la quantité $B/A+B$ (définie figure III-9) croît de 0,84 pour $\nu_m = 20 \text{ Hz}$ à 1 pour $\nu_m = 400 \text{ Hz}$. Le signal a la forme d'une courbe en M dès que $\nu_m = 200 \text{ Hz}$.

Les figures IV-2 et 3 représentent les signaux caractéristiques des échantillons de silice traités sous vide à des températures comprises entre 150°C et 800°C , dans les mêmes conditions expérimentales, sauf en ce qui concerne le gain de l'appareil. Quand $\nu_m = 400 \text{ Hz}$, tous les signaux ont la même forme en M. Par contre, quand $\nu_m = 20 \text{ Hz}$, le signal est du type intermédiaire quand la température de traitement est inférieure à 500°C et tend vers le type M quand la température de déshydratation augmente. Le tableau IV-2 résume la variation correspondante de la quantité $B/A+B$.

(voir tableau page 74).

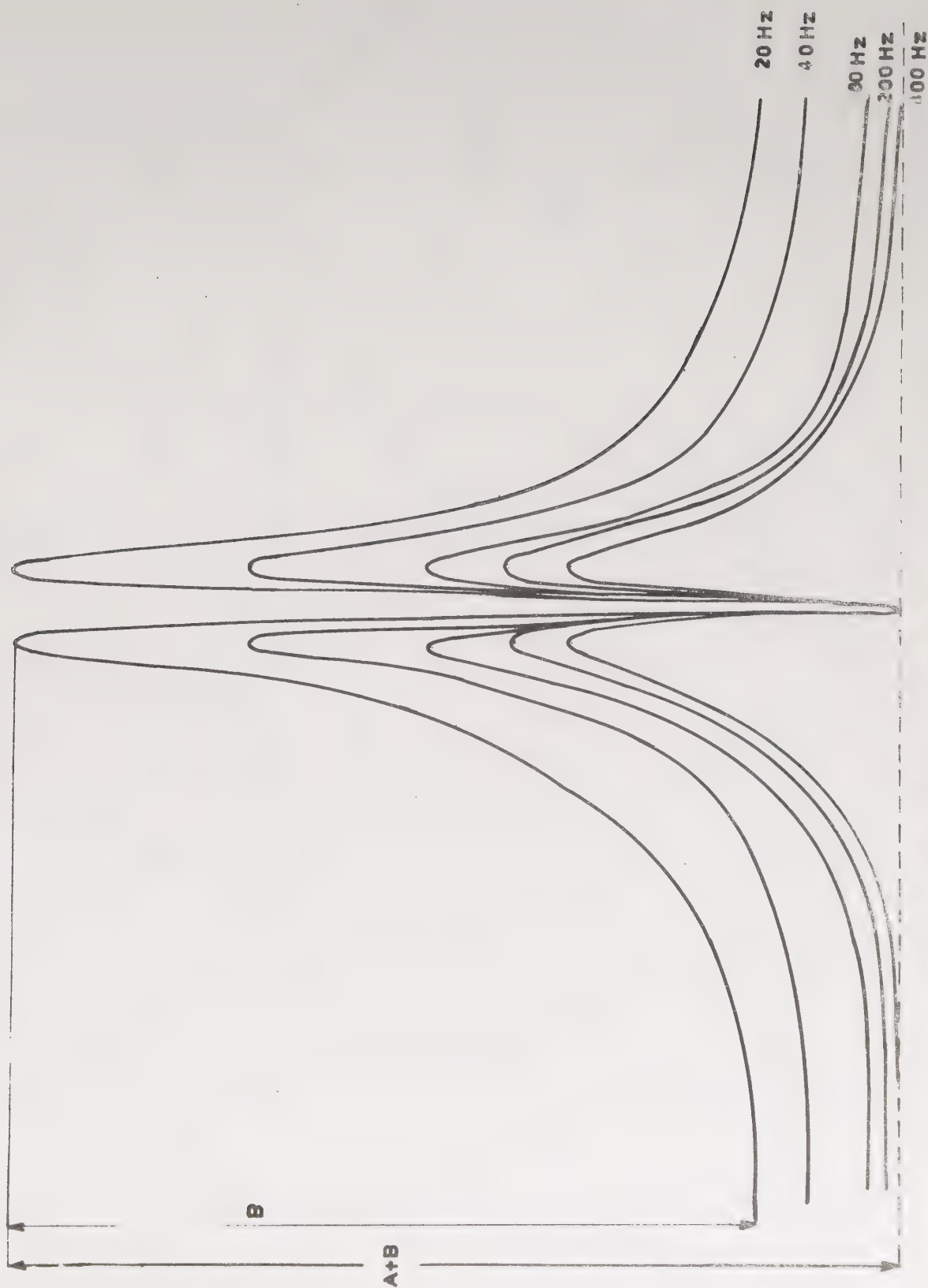


FIGURE 3-1. Function of modulation as a function of the frequency of modulation

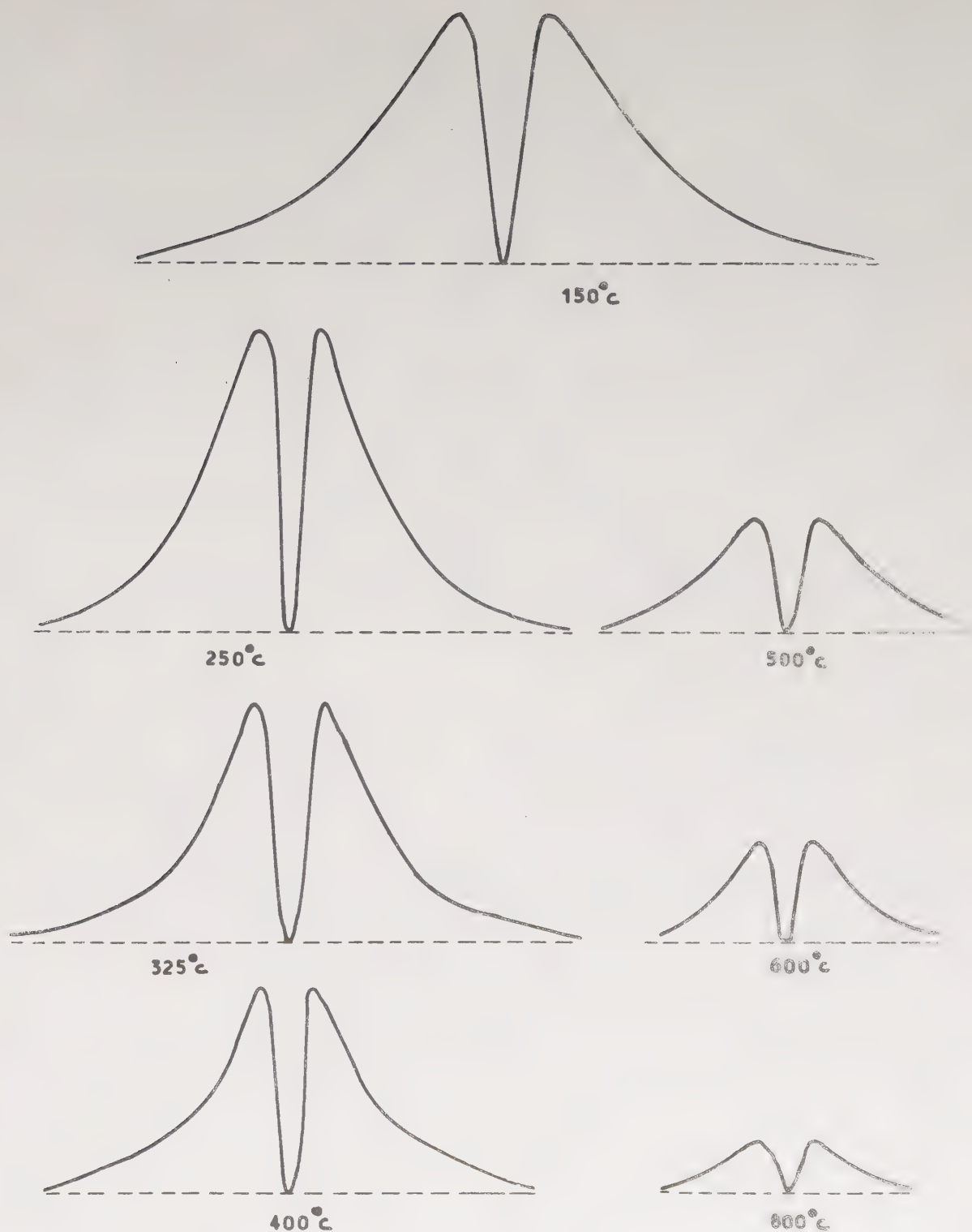


FIGURE. IV 2 : Spectres de Si_7 ; $\nu_m = 400 \text{ Hz}$; $H_0 = 0.43 \text{ gauss}$

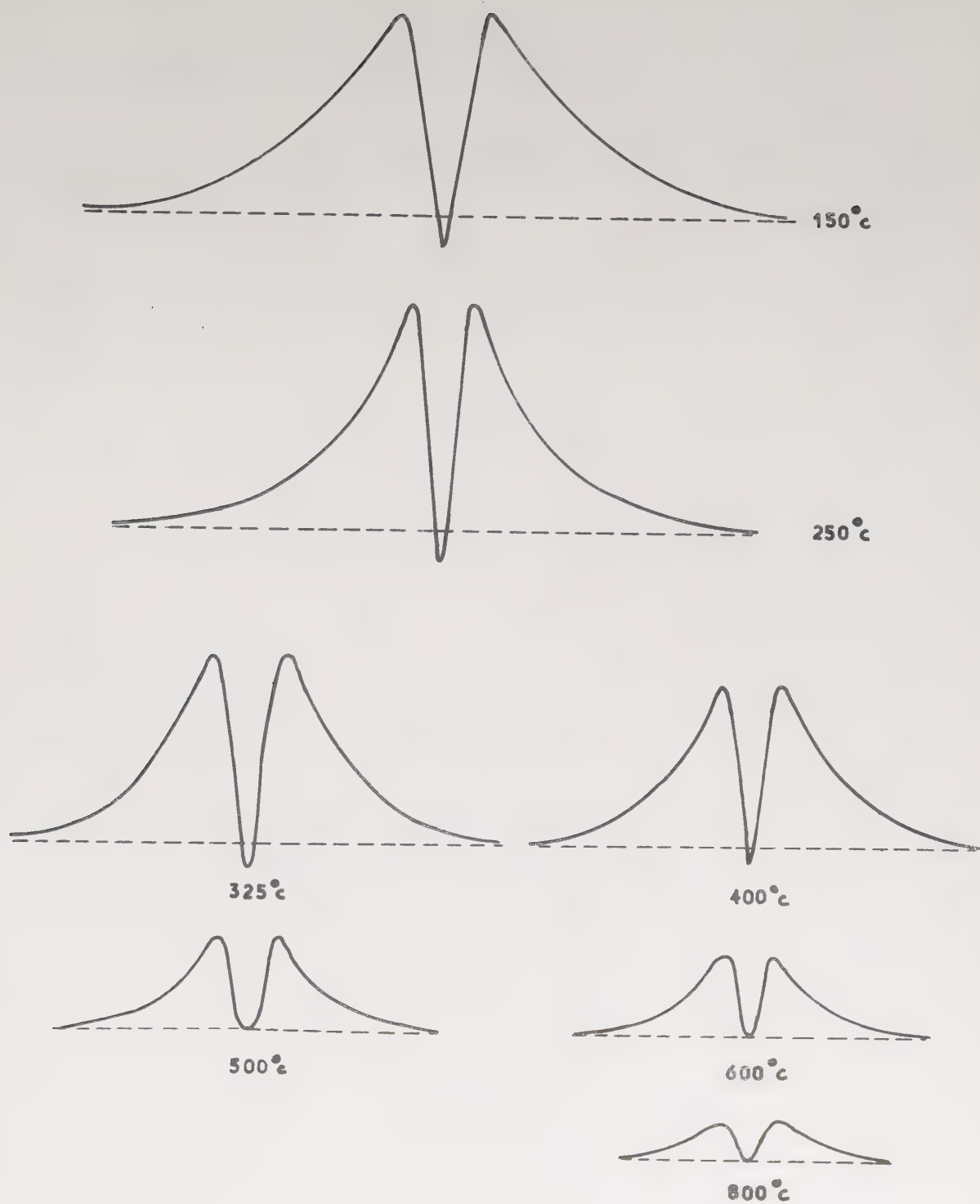


FIGURE. IV.3 : Spectres de Si_7 ; $\nu_m = 20 \text{ Hz}$ $H_d = 0.43 \text{ gauss}$

TABLEAU IV-1

Quantité $B/A+B$ en fonction de la fréquence de modulation ν_m pour un gel Si_{150}

ν_m en Hz	$B/A+B$
20	0,84
40	0,86
80	0,93
200	0,96
400	1

TABLEAU IV-2

Quantité $B/A+B$ en fonction de la température de traitement, pour une fréquence de modulation de 20 Hz

température de traitement	$B/A+B$
150° C	0,84
250	0,85
325	0,88
400	0,94
500	0,98
600	1
800	1

2. - Résultats quantitatifs

Nous avons déterminé les valeurs de α , T_1/T_2 et H_L à partir des équations (III-16, 17, 19, 20). Malheureusement, si le calcul est satisfaisant pour T_1/T_2 , il s'avère très peu précis pour H_L : en effet, les équations (III-18, 19) font intervenir des différences entre des quantités voisines et grandes par rapport à la valeur cherchée, de sorte que les erreurs expérimentales entraînent une grande imprécision. Nous avons préféré prendre les valeurs de α mentionnées dans la théorie ($\alpha_1 = 3$ ou $\alpha_2 = \frac{4}{3} + \frac{2}{3} \frac{T_1}{T_2}$). Les valeurs correspondantes de H_L , calculées à partir de l'équation (III - 17) sont représentées sur le tableau (IV-3).

Nous constatons que les valeurs obtenues pour H_L par cette méthode sont presque les mêmes que nous prenions α égal à 3 ou à $\frac{4}{3} + \frac{2}{3} \frac{T_1}{T_2}$. Ce champ local décroît de façon monotone avec l'élévation de la température de traitement thermique du solide, de 0,5 gauss environ pour Si_{150} à 0,145 gauss pour Si_{800} . Nous remarquons cependant que l'échantillon traité à 500°C semble présenter une évolution un peu particulière.

Nous avons vu ci-dessus (figure IV-1 et 2) que le spectre R. M. N. du gel de silice traité sous vide à la température de 250°C est du type M lorsque la fréquence de modulation est égale à 400 Hz, et du type intermédiaire (figure III-9) pour une fréquence de modulation de 20 Hz. Nous avons essayé de déterminer la valeur du temps de relaxation spin-milieu $T_{1\rho}$ de cet échantillon par la méthode de NAGASAWA. Nous assimilons $T_{1\rho}$ à T_1 . Malheureusement la valeur de Δ_3 (définie par la figure III-9) est faible et peu précise. La précision sur T_1 est alors très mauvaise.

Nous avons préféré déterminer la valeur du temps de relaxation T_1 par la méthode indiquée par FRAISSARD, SOLOMON et Coll. (52) : on utilise une période de modulation suffisamment petite par rapport à T_1 pour que le spectre enregistré soit du type M. De plus on fait varier le champ H_0 suffisamment vite pour que les deux maximums de cette courbe ne soient plus à la même hauteur (figure IV-4). On enregistre dans les mêmes conditions le spectre donné par l'eau distillée, dont le temps de relaxation est pris égal à trois secondes. La différence relative $\frac{a-b}{\frac{a+b}{2}}$ des deux maximums étant sensiblement proportionnelle au temps de relaxation T_1 , on peut écrire :

TABLEAU IV-3

Température de traitement	Δ_1 gauss	Δ'_1 gauss	Δ''_1 gauss	S_1	S'_1	S''_1	T_1/T_2	H_L gauss ($\alpha_1=3$)	$\alpha_2 \frac{4}{2} + \frac{1}{3} T_1 T_2$	H_L gauss $\frac{4}{2} + \frac{1}{3} T_1 T_2$ ($\alpha_2 \frac{4}{2} + \frac{1}{3} T_1 T_2$)	$(T_1)_{\text{seconde}}$ (à 8 MHz)	$(T_1)_{\text{seconde}}$ (à 16 MHz)
150 °C	1,21	0,88	0,70	135	120	43	2,8	0,53	3,2	0,52	0,94	1,02
250 °C	0,87	0,64	0,46	70	77	46	1,3	0,34	2,2	0,37	0,33	0,41
325 °C	0,99	0,68	0,46	64	75	46	2,8	0,34	3,2	0,34	1,63	1,74
400 °C	0,83	0,53	0,34	33	44	37	2,6	0,26	3,1	0,26	2,67	2,46
500 °C	0,93	0,60	0,41	28	38	27	2,9	0,31	3,2	0,31	2,62	2,75
600 °C	0,81	0,51	0,22	16	23	37	1,6	0,16	2,4	0,17	1,59	1,87
800 °C	0,87	0,53	0,19	11	13	24	2,3	0,14	2,9	0,15	5	3,83

N.B. Les quantités S_1 , S'_1 et S''_1 sont comparables entre elles pour une même température de traitement.

$$\left[\frac{T_1}{\frac{a-b}{\left(\frac{a+b}{2}\right)}} \right]_{\text{silice}} = \left[\frac{T'_1}{\frac{a'-b'}{\left(\frac{a'+b'}{2}\right)}} \right]_{\text{eau}} \quad (\text{IV-1})$$

Nous avons réalisé deux séries de mesures, respectivement à 8 et 16 MHz. Les valeurs correspondantes, désignées par $(T_1)_F$, sont également représentées sur le tableau IV-3. Celles du rapport b/a sont indiquées tableau IV-4. Bien que la variation ne soit pas très monotone, on peut dire que le temps de relaxation T_1 croît avec la température de déshydratation du solide.

II - RESULTATS EN ABSORPTION R. M. N.

Dans le cas de l'étude de l'eau de constitution des gels de silice, nous avons pu enregistrer, avec d'ailleurs beaucoup de difficultés, les signaux R. M. N. sur le mode absorption.

Les courbes enregistrées pour les échantillons traités sous vide à des températures comprises entre 150°C et 800°C sont représentées figure IV-6 (le gain de l'appareil peut être différent d'un spectre à l'autre). A partir des transformées linéaires (L) obtenues comme il a été dit au chapitre III-C, nous avons vérifié, tout au moins pour les températures de traitement comprises entre 150°C et 500°C, que la courbe caractéristique a une forme de LORENTZ. Pour les échantillons traités à 600°C et 800°C, le rapport signal sur bruit des spectres est faible, mais il est probable que les courbes sont également lorentziennes. d'autant plus que dans ce cas les interactions entre les protons doivent être relativement moins grandes que pour les autres échantillons. Les largeurs ΔH des raies d'absorption, mesurées entre les points d'inflexion, sont résumées dans le tableau IV-5. Le rapport signal sur bruit de Si_{800} étant faible, la valeur indiquée pour la largeur de la raie n'est qu'approximative.

Nous avons calculé de plus les deuxièmes moments M_2 des courbes d'absorption (Tableau IV-5) :

- Pour les températures de traitement comprises entre 150°C et 600°C, nous avons calculé ces moments en utilisant la méthode de POWLES (64). L'équation (III-29) qui donne l'expression du second

TABLEAU IV-4

Valeur du rapport $\frac{b}{a}$

Température de traitement	$\frac{b}{a}$ (8 MHz)	$\frac{b}{a}$ (16 MHz)
150 °C	0,77	0,63
250 °C	0,91	0,83
325 °C	0,63	0,44
400 °C	0,45	0,29
500 °C	0,47	0,24
600 °C	0,63	0,41
800 °C	0,18	0,09
eau distillée	0,41	0,20

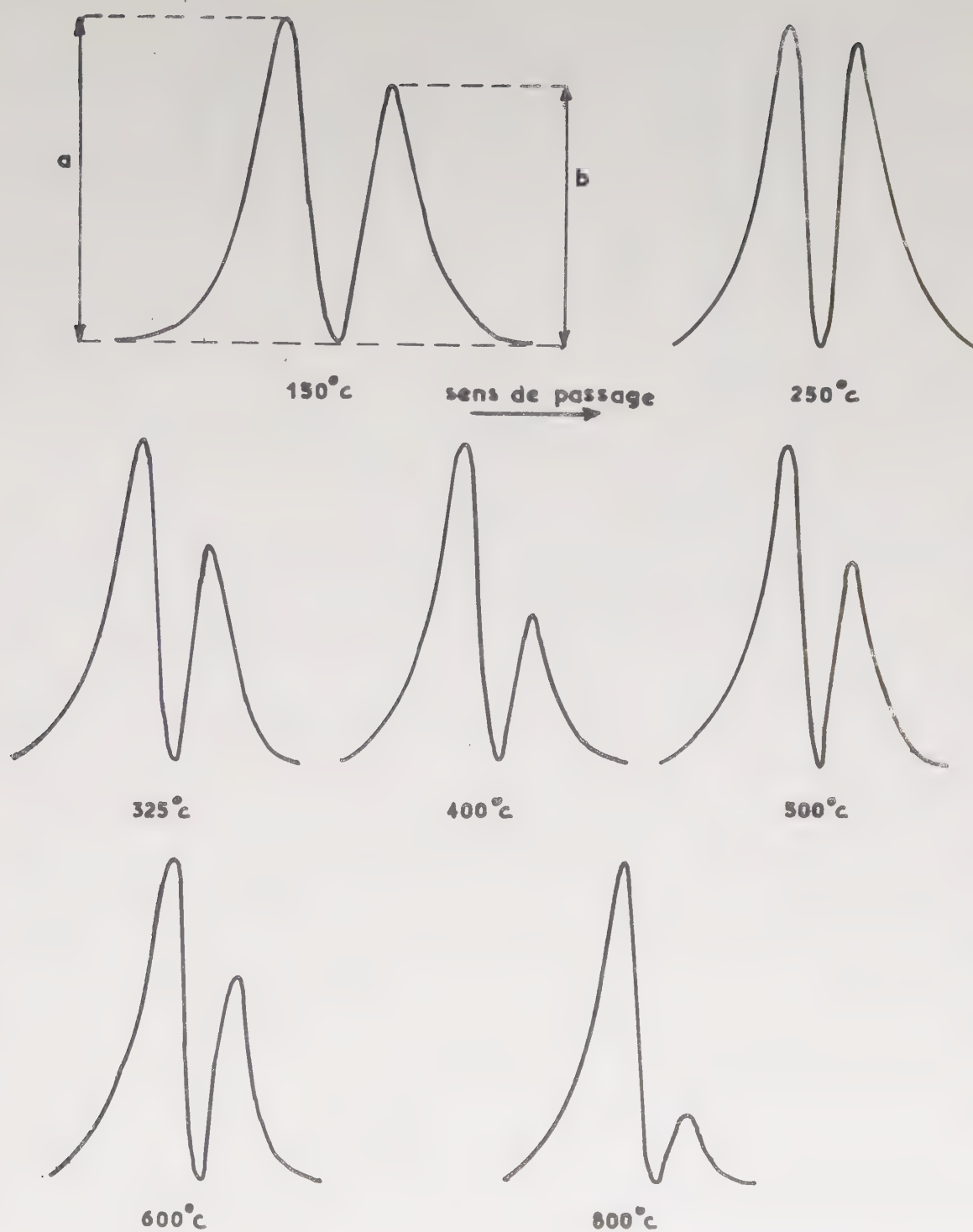


FIGURE. IV.4 Spectres de Si_3 (passage rapide) (8 MHz)

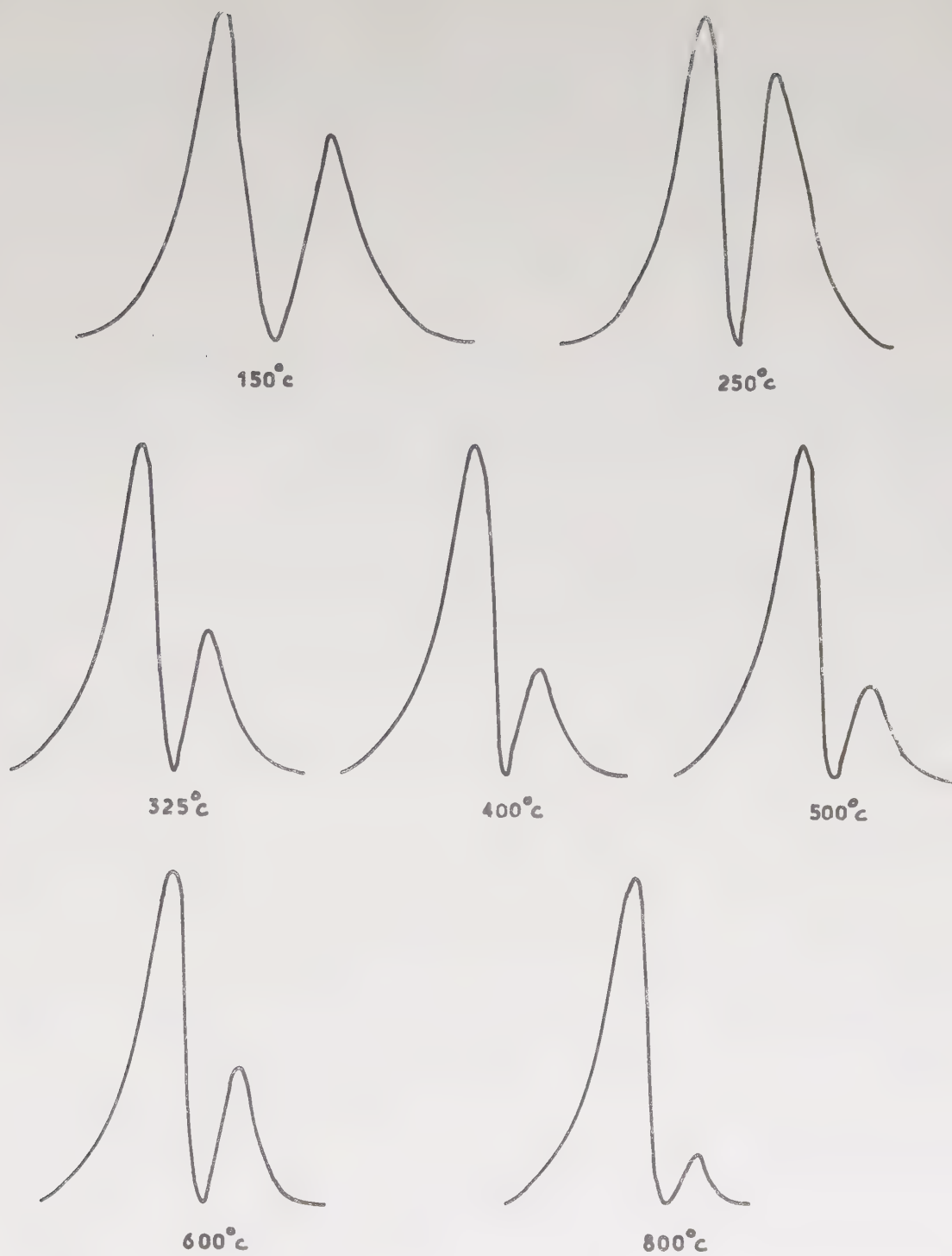


FIGURE IV.5 : Spectres de Si_T (passage rapide) (16 MHz)

moment pouvant s'écrire :

$$M_2 = \frac{1}{6} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f'(H) d(H - H_o)^4}{\int_{-\infty}^{+\infty} f'(H) d(H - H_o)^2} \quad (IV-2)$$

celle-ci consiste à porter les valeurs (en unité arbitraire) de $f'(H)$ enregistrées en fonction d'une part de $(H-H_o)^4$, d'autre part de $(H-H_o)^2$. Les courbes ainsi obtenues définissent avec l'axe des abscisses deux surfaces dont le rapport est, au facteur $\frac{1}{6}$ près, égal au second moment.

- Le rapport signal sur bruit de Si_{800} étant faible, nous avons préféré dans ce cas calculer directement le deuxième moment à partir de l'équation (III-29), en utilisant la méthode des trapèzes.

Par application de la formule (III-33), nous avons déduit des valeurs de M_2 calculées ci-dessus la distance moyenne $\underline{r}$ séparant deux protons, en supposant qu'un proton se trouve en interaction respectivement avec un, deux ou trois voisins.

Nous avons enfin reporté dans le tableau IV-5 la valeur de $\sqrt{M_2}$, le champ local moyen H_L créé par un proton à l'emplacement d'un autre étant voisin de cette quantité.

Le tableau IV-5 montre que ΔH et $\sqrt{M_2}$ diminuent respectivement de 0,62 à 0,2 gauss et de 0,46 à 0,13 gauss quand la température de traitement des solides varie de 150 à 800°C; dans les mêmes conditions, la distance moyenne $\underline{r}$ entre protons croît par exemple de 3,45 à 5,3 Å si l'on suppose en première approximation qu'il n'existe qu'un seul proton situé à la distance $\underline{r}$ d'un proton donné, tous les autres en étant beaucoup plus éloignés. Ces variations monotones (à l'exception des échantillons Si_{400} et Si_{500}) peuvent s'expliquer facilement par une diminution de la concentration en eau de constitution, en fonction de la température. Cependant nous constatons une irrégularité, pour les gels traités à 400°C ou 500°C, aussi bien dans la variation de ΔH et de $\sqrt{M_2}$, que dans celle de H_L déterminé en champ H_1 fort. Cette irrégularité pourrait s'expliquer par exemple par un mouvement des tétraèdres SiO_4 à cette température (par exemple rotation) ou même un changement de phase du solide qui perturberait la répartition des OH. Cependant cette dernière hypothèse semble peu probable. FRAISSARD et IMELIK (95) ont en effet montré par spectroscopie infra-rouge que la

TABLEAU IV-5

Valeur du deuxième moment M_2 (gauss²) de $\sqrt{M_2}$ (gauss), de la largeur ΔH (gauss) entre points d'inflexion de la raie d'absorption, et de la distance r (en Å) séparant deux protons pour les gels de silice traités à différentes températures.

Température de traitement	ΔH (absorption)	M_2	$\sqrt{M_2}$	r		
				(p = 1)	(p = 2)	(p = 3)
150 °C	0,62	0,21	0,46	3,45	3,9	4,15
250 °C	0,40	0,18	0,43	3,55	4	4,25
325 °C	0,36	0,135	0,37	3,7	4,2	4,45
400 °C	0,265	0,059	0,24	4,25	4,8	5,15
500 °C	0,28	0,16	0,40	3,6	4,05	4,35
600 °C	0,19	0,028	0,17	4,8	5,4	5,8
800 °C	0,20	0,016	0,13	5,3	5,95	6,4

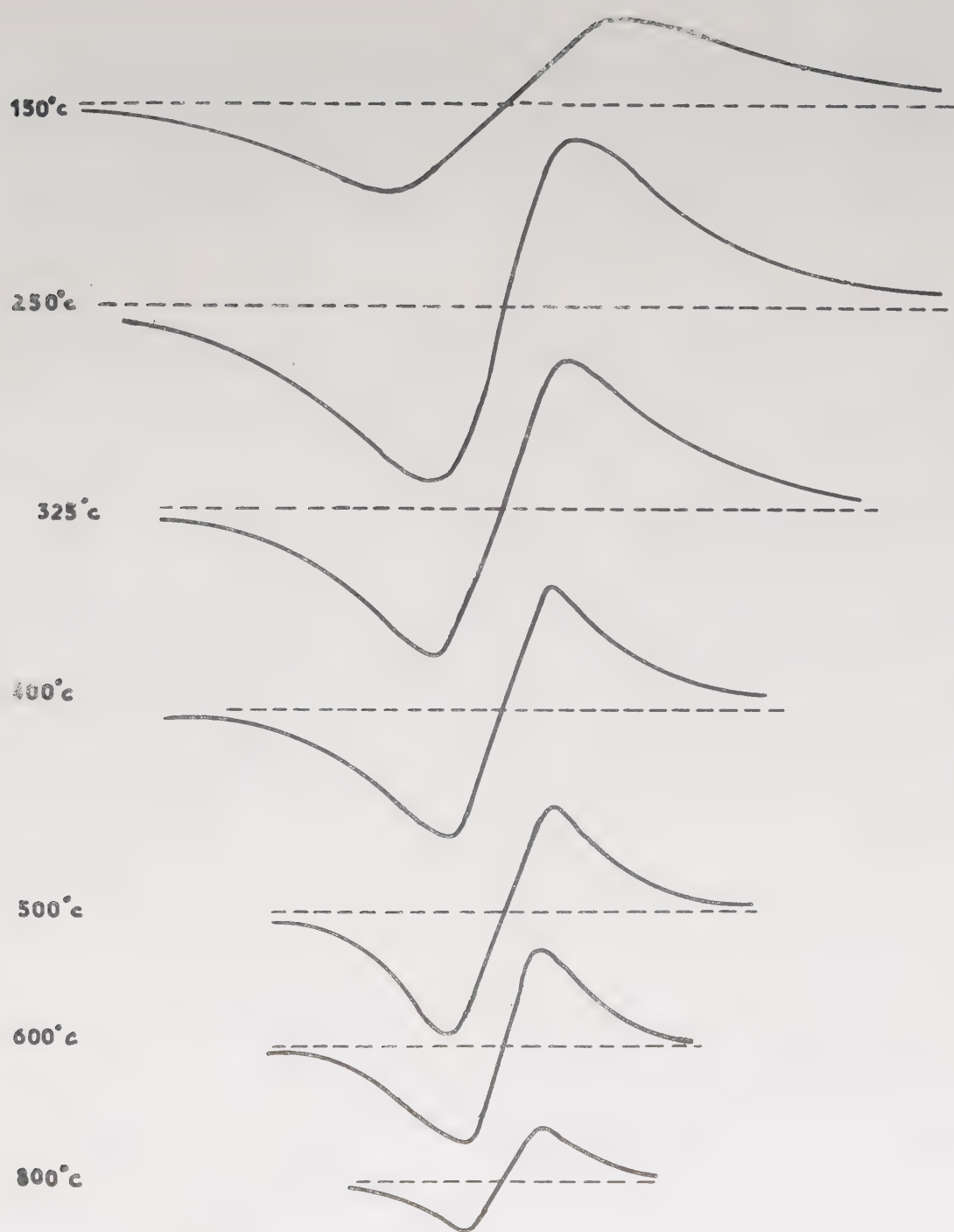


FIGURE . IV . 6 : Spectres de Si_T (absorption)

microstructure d'un cristallite de gel P est du type cristobalite. Cette microstructure n'évolue pas tant que le solide n'est pas chauffé à des températures de l'ordre de 1000°C-1100°C. L'hypothèse du mouvement des tétraèdres à 500°C pourrait être vérifiée par étude R. M. N. de ^{29}Si . Malheureusement la technique actuelle ne permet pas encore une telle expérience.

III - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'EXPERIENCE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les mouvements que subissent les protons (tels que sauts d'un site sur l'autre, rotation d'une molécule autour d'un axe) rétrécissent les raies de résonance nucléaire. Afin de savoir si les largeurs mesurées correspondent à celles en milieu rigide, nous avons enregistré les spectres des échantillons Si_{150} et Si_{500} portés à des températures de l'ordre de -140°C. Ces expériences ont été réalisées sur le mode absorption à 56,4 MHz, et sur le mode dispersion à 8 MHz. Nous n'avons toujours observé qu'une seule raie dont la hauteur est à peu près indépendante de la température d'expérience. Nous n'avons d'ailleurs pas pu comparer exactement les hauteurs des raies de résonance, par suite de la modification des réglages due aux variations de la température des bobines émettrices et réceptrices.

TABEAU IV-6

Valeurs de ΔH et ΔI à différentes températures d'expérience

Echantillon	Température d'expérience	ΔH Largeur de raie (absorption)	ΔI largeur de raie (dispersion)
Si_{150}	26°C	0,64 gauss	0,88 gauss
	-140°C	0,70 gauss	1 gauss
Si_{500}	26°C	0,31 gauss	0,61 gauss
	-140°C	0,38 gauss	0,73 gauss

Lorsque la température d'expérience varie de 26°C à -140°C , nous constatons (tableau IV-6) que les signaux tant d'absorption que de dispersion sont légèrement élargis. Pour l'échantillon Si_{150} , l'accroissement de ΔH est égal à 0,06 gauss (9 %), et celui de Δ_1 est de 0,12 gauss (20 %). Pour Si_{500} , dans les mêmes conditions, ΔH et Δ_1 augmentent respectivement de 0,07 gauss (23 %) et de 0,12 gauss (20 %). Le refroidissement des échantillons ayant une influence relativement faible sur la largeur des signaux, nous en concluons que le mouvement des protons n'est pas très important. Il est suffisant, cependant, pour expliquer, comme nous le verrons plus loin, la forme lorentzienne des courbes d'absorption.

IV - DISCUSSION

Le champ magnétique local créé à l'emplacement d'un spin nucléaire non isolé peut traduire :

a) l'action des spins électroniques non appariés (nos solides ont été suffisamment purifiés pour que l'on puisse négliger l'influence des impuretés paramagnétiques).

b) l'effet des couches électroniques complètes, caractérisé par le déplacement chimique bien connu en haute résolution, mais inobservable en phase solide.

c) l'interaction spin-spin entre deux spins voisins.
Ce champ magnétique local calculé (tableau IV-3) ne peut donc être que le champ créé à l'emplacement d'un spin par son entourage nucléaire.

La connaissance de H_L ne nous permet cependant pas de déterminer la distribution des spins nucléaires dans l'échantillon. En effet l'interaction spin-spin entre deux spins nucléaires voisins dépend non seulement de la grandeur et de l'orientation des moments magnétiques portés par les deux spins i et j , mais aussi de la longueur et de l'orientation du vecteur $\vec{r}_{ij}$ qui les joint. Mais l'influence de cette interaction sur la largeur de la raie est très différente suivant que ce vecteur est fixe ou au contraire varie rapidement par suite des déplacements relatifs des noyaux.

Dans le cas d'un réseau rigide, où l'on peut considérer la position des noyaux comme fixe (c'est-à-dire dans le cas où l'on peut négliger les amplitudes des vibrations thermiques du réseau par rapport à la distance entre les noyaux), l'interaction entre les deux moments

magnétiques $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ séparés par le vecteur $\vec{r}_{ij}$ peut s'écrire :

$$W_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (\text{IV-3})$$

Sans entrer à nouveau dans le détail de la théorie, rappelons que lorsque les spins sont animés d'un mouvement rapide, le champ local existant à l'emplacement d'un spin donné fluctue rapidement au cours du temps. Seule sa valeur moyenne, prise sur un temps long par rapport à la période de fluctuation, est observée, et cette valeur moyenne peut être beaucoup plus petite que la valeur instantanée d'où un rétrécissement de la raie de résonance.

Par exemple, l'interaction pour deux magnétions nucléaires fixes séparés par 1 Å est de l'ordre de sept gauss, ce qui donne pour une molécule d'eau supposée rigide ($H-H = 1,55 \text{ Å}$) une largeur de cinq gauss; cette valeur est conforme à celle que l'on obtiendra à partir de la relation IV-14 ($H_L = 5,24 \text{ gauss}$).

Le calcul théorique du deuxième moment pour une telle molécule à partir de la formule de VAN VLECK (III-33) aboutit à :

$$M_2 = \frac{357}{(1,55)^6} = 25,7 \text{ gauss}^2 \quad (\text{IV-4})$$

Si la molécule d'eau est animée d'un mouvement de rotation suffisamment rapide autour de la bissectrice de l'angle $\widehat{HOH}$ (de telle sorte que le temps de corrélation associé à la fluctuation du champ local H_L soit très inférieur à $1/\gamma \sqrt{M_2}$), la quantité M_2 , conformément à la théorie exposée précédemment dans l'étude de l'influence du mouvement sur le second moment, diminue jusqu'à la valeur :

$$M'_2 = \frac{25,7}{4} = 6,4 \text{ gauss}^2 \quad (\text{IV-5})$$

La largeur de la raie est de l'ordre de la racine carrée du deuxième moment, soit environ 2,5 gauss. On constate que cette quantité est bien supérieure aux valeurs du champ H_L de nos échantillons de silice, quelle que soit leur température de traitement thermique.

ETUDIONS EN PREMIER LE GEL TRAITE A 150°C SOUS VIDE .

donc le plus hydraté de la série. Trois cas sont a priori possibles .

1/ L'eau de constitution se trouve à la fois sous forme d'hydroxyles et de molécules H_2O , mais par rapport à cette quantité de OH :

- a) la concentration en molécules H_2O est importante
- b) la concentration en molécules H_2O est faible

2/ L'eau de constitution se trouve uniquement sous la forme d'hydroxyles OH.

Nous allons analyser successivement ces différentes hypothèses.

1-a/ Si la concentration en molécules d'eau situées sur la surface du solide est importante, le signal enregistré est dû en grande partie à celles-ci. Dans ce cas, le champ local mesuré (0,52 gauss) et celui calculé pour une molécule d'eau tournant autour de son axe de symétrie (2,5 gauss) ne sont pas compatibles. Ce résultat, cependant , n'exclut pas a priori l'existence d'eau moléculaire à la surface de ce solide . La forme lorentzienne des courbes d'absorption nous permettrait de supposer que les protons sont animés de mouvements rapides : le mouvement de rotation des molécules H_2O autour de leur axe de symétrie étant insuffisant pour expliquer la faible valeur de la largeur de la raie. il faut alors postuler que les protons des molécules d'eau sautent rapidement d'un site à un autre, la théorie du mouvement des spins permet d'associer à ces sauts aléatoires un temps de corrélation τ_c donné par la formule (III-36)

$$\delta = \gamma M_2 \tau_c \quad (IV-6)$$

où M_2 est le second moment en milieu rigide. La largeur entre les points d'inflexion de la courbe d'absorption est égale à 0,62 gauss. Dans ces conditions la largeur δ à mi-hauteur de la courbe est

$$\delta = 0,62 \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,54 \text{ gauss} \quad (IV-7)$$

d'où puisque $\gamma = 26\,740 \text{ s}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$

$$\tau_c = \frac{\delta}{\gamma M_2} = \frac{0,54}{26\,740 \times 25,7} = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad (IV-8)$$

Dans l'hypothèse d'une concentration importante en eau moléculaire .

nous devons donc admettre que les protons des molécules H_2O restent sur chaque site pendant un temps voisin d'une microseconde.

Considérons maintenant deux protons en interaction à la distance r l'un de l'autre, et supposons que leurs interactions avec les autres spins nucléaires soient négligeables. SOLOMON (96) a alors montré que les temps de relaxation sont définis par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{20} \frac{\gamma^4 h^2}{\pi^2 d^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega^2 \tau_c^2} \right] \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{3}{20} \frac{\gamma^4 h^2}{\pi^2 d^6} \left[3 \tau_c + \frac{5 \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2 \tau_c}{1 + 4 \omega^2 \tau_c^2} \right] \end{aligned} \quad (IV-9)$$

relations dans lesquelles τ_c est un temps de corrélation tenant compte de tous les processus de relaxation. En prenant pour T_1 la valeur $0,9$ seconde, obtenue à 8 MHz dans les expériences de dispersion, et pour $r = 3,45 \text{ \AA}$, nous obtenons $\tau_c = 6,8 \times 10^{-8}$ seconde. Nous constatons que τ_c' calculé précédemment est du même ordre de grandeur que τ_c , exactement $\tau_c' = 11,7 \tau_c$. Or τ_c' est un temps de corrélation ne tenant compte que des sauts des protons des molécules H_2O . Ceux-ci doivent donc intervenir dans les processus de relaxation. Plus précisément appelons T_1' cette part; par analogie avec les liquides, nous supposons que les inverses des temps de relaxation dus à la contribution des différents processus de relaxation s'ajoutent :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1'} + \frac{1}{T_1''} \quad (IV-10)$$

T_1'' représente la contribution de tous les autres processus de relaxation. Posons :

$$\frac{1}{T_1''} = k \frac{1}{T_1} \quad (IV-11)$$

Or comme $\omega^2 \tau_c^2 = 12$, donc est supérieur à un, on peut admettre dans la relation (IV-9) que T_1 est à peu près proportionnel à τ_c . On en déduit la valeur du coefficient k :

$$k = \frac{1}{11,7} = 0,09$$

Nous en concluons que les sauts des protons des molécules H_2O inter-

viennent pour $\sim 4\%$ dans les processus de relaxation. Mais étant donné les nombreuses approximations faites, ce calcul ne peut donner qu'une idée de l'ordre de grandeur.

1-b/ Supposons que la concentration en eau moléculaire soit faible. On peut supposer que les protons sont en mouvement et faire le raisonnement ci-dessus en admettant que le temps de corrélation associé aux changements de sites est du même ordre de grandeur que précédemment.

Au contraire, dans le cas d'une interaction statique des deux protons de la molécule H_2O (c'est-à-dire en milieu rigide), la largeur réelle mesurée doit correspondre à l'interaction des OH hydroxyliques. En effet la courbe R. M. N. due à ces molécules H_2O doit être beaucoup plus large que précédemment et se perdre dans les ailes de la courbe enregistrée. Dans ce cas, la valeur 0,52 gauss du champ local moyen (H_L) mesuré pour l'échantillon traité à $150^\circ C$ peut être expliquée en supposant :

- soit une répartition homogène des OH sur la surface ,
- soit un gradient de répartition de ces groupes qui donnerait , en réseau supposé rigide, une interaction locale forte, plus ou moins atténuée par effet de mouvement.

En première approximation, ce cas (1-b) peut être étudié avec le suivant.

2 / Nous pouvons enfin supposer que même pour l'échantillon traité à 150° sous vide, l'eau de constitution se trouve en totalité sous forme d'hydroxyles. Nous avons en effet souligné dans le chapitre relatif à l'hydrolyse du diborane qu'une valeur deux pour le rapport $R = H_2/B_2H_6$ n'implique pas obligatoirement l'existence de molécules d'eau.

Les résultats fournis par cette hydrolyse (tableau II-1) montrent cependant que le signal R. M. N. enregistré est dû principalement à l'eau de constitution située sur la surface du solide (à 22% près pour Si_{150}).

Il est alors possible de calculer la distance moyenne séparant deux OH superficiels.

a) Supposons les groupements hydroxyles tangents. L'encombre-

ment d'un OH étant de $12,7 \text{ \AA}^2$, il y a 7,9 OH par $100 \text{ \AA}^2$, et l'on peut admettre que la distance séparant deux protons voisins est de l'ordre de $\sqrt{12,7} = 3,65 \text{ \AA}$.

Le champ magnétique H créé en un point M par un moment magnétique $\vec{\mu}$ placé en O (figure IV-7) est :

$$H = \frac{\mu}{r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \alpha} \quad (\text{IV-12})$$

où $r = OM$ et $\alpha = (\vec{\mu}, \vec{OM})$

Le vecteur joignant les deux protons O et M a une direction quelconque par rapport à $\vec{\mu}$; l'angle α peut donc prendre toutes les valeurs possibles. Or le champ local H_L est caractérisé par l'ensemble des champs H existant à l'emplacement de tous les protons de l'échantillon. Pour obtenir la valeur de H_L , il est donc nécessaire de calculer la moyenne dans l'espace du champ H . La probabilité pour que α (figure IV-8) soit compris entre θ et $\theta + d\theta$ est égale à $\frac{1}{2} \sin \theta d\theta$ (c'est la surface de la zone sphérique comprise entre les cônes de sommet O , de demi-angle au sommet θ et $\theta + d\theta$, la sphère ayant une surface totale égale à l'unité).

Un proton crée donc à une distance r un champ magnétique moyen.

$$H_L = \int_0^\pi \frac{\mu}{r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta} \frac{\sin \theta}{2} d\theta = 1,38 \frac{\mu}{r^3} \quad (\text{IV-13})$$

En exprimant r en $\text{\AA}$ et H_L en gauss, nous obtenons

$$H_L = \frac{19,52}{r^3} \quad (\text{IV-14})$$

Par conséquent le champ local créé par un proton à l'emplacement d'un voisin situé à une distance de $3,56 \text{ \AA}$ est

$$H_L = \frac{19,52}{3,56^3} = 0,43 \text{ gauss}$$

b) Soit N le nombre de OH par $100 \text{ \AA}^2$ déterminé à partir de l'hydrolyse du diborane. Supposons:

x) que les OH sont répartis de façon suffisamment régulière sur

la surface du solide pour que l'encombrement d'un OH soit $\frac{100}{N_{10}}$, donc la distance moyenne séparant deux protons de l'ordre de $r = \frac{N_{10}}{\sqrt{N}}$

β) qu'il existe cependant un léger gradient de répartition pour que, en première approximation, l'on n'ait à tenir compte que de l'interaction des deux protons les plus rapprochés.

Le champ local H_L est alors égal à :

$$H_L = \frac{19,52}{3} = 19,52 \times N^{3/2} \times 10^{-3} \text{ gauss} \quad (\text{IV-15})$$

Les valeurs de H_L ainsi déterminées pour les différents échantillons de silice sont données tableau IV-7, et comparées tableau IV-8 à celles déduites des courbes enregistrées. Dans le cas de Si_{150} , la valeur ainsi calculée est 0,19 gauss.

Nous avons vu en outre que les raies R. M. N. enregistrées ne sont pratiquement pas élargies quand la température d'expérience décroît de $+26^\circ\text{C}$ à -140°C . Ceci semble prouver que l'eau de constitution de Si_{150} ne peut se trouver en quantité importante sous forme moléculaire ; dans ce cas en effet on devrait enregistrer à -140°C une raie ayant une largeur de plusieurs gauss. Cependant cette expérience ne prouve pas qu'il n'y a pas sur la surface quelques molécules d'eau. En effet si leur concentration est très faible, la raie caractéristique à basse température, relativement très large, peut se perdre dans le bruit de fond des ailes de la courbe étroite.

On peut donc admettre en première approximation que l'eau de constitution de Si_{150} se trouve uniquement sous forme de OH, et par conséquent, en utilisant les résultats de l'hydrolyse du diborane, que le signal enregistré est dû principalement aux hydroxyles situés sur la surface du solide. Les valeurs des champs locaux calculés ci-dessus dans différents cas théoriques montrent que ces OH ne peuvent être répartis régulièrement sur cette surface, mais qu'au contraire il doit exister un gradient de répartition de ceux-ci, certains d'entre eux devant être très proches. La différence entre la valeur de H_L mesurée (0,55 gauss environ) et celle calculée (0,43 gauss) provient sans doute du fait que nous avons considéré dans le calcul théorique, l'interaction de deux protons, sans tenir compte de l'action de tous leurs voisins.

Comparons maintenant les échantillons de gels de silice traités à différentes températures.

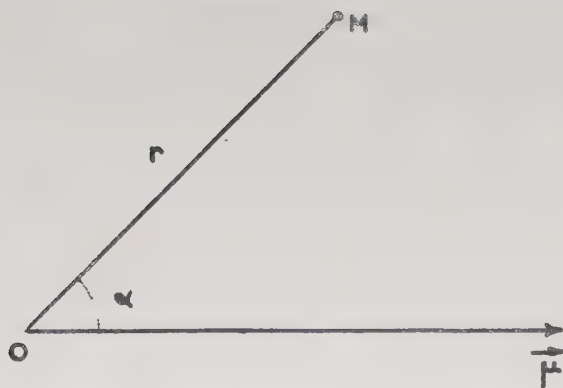


FIGURE . IV . 7

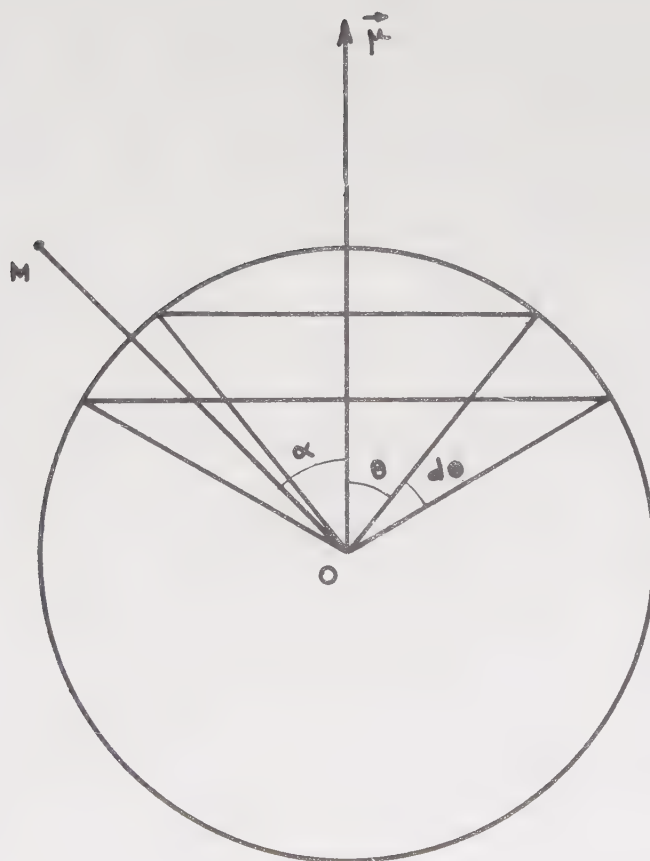


FIGURE . IV . 6

Température de traitement	Tableau IV-7, valeurs de H_L à partir des résultats de diborane				Tableau IV-8 : valeurs expérimentales de H_L obtenues par R. M. N.				
	$N_{OH}/100 A$	H_L (gauss)	" (A)	H_L (gauss) (dispersion)	M_2 (gauss ²) (absorption)	$\sqrt{M_2}$ (gauss) (absorption)	$H_L = \Delta H$ (gauss) (absorption)	r (A) (absorption)	r (A) (dispersion)
150 °C	4,5	0,19	4,7	0,52	0,21	0,46	0,62	3,2	3,35
250 °C	3,3	0,12	5,5	0,37	0,18	0,43	0,40	3,1	3,75
325 °C				0,34	0,13	0,37	0,36	3,8	3,85
400 °C	1,7	0,043	7,7	0,26	0,06	0,24	0,27	4,2	4,2
500 °C	1,3	0,030	8,8	0,31	0,16	0,40	0,28	4,1	4
600 °C				0,17	0,03	0,17	0,19	4,	4,85
800 °C	0,66	0,010	12,3	0,15	0,02	0,13	0,23		5,1

Le tableau IV-8 montre que le champ local H_L décroît de façon monotone avec l'élévation de la température de traitement thermique du solide de 0,55 gauss environ pour Si_{150} à 0,15 gauss pour Si_{800} (nous remarquons cependant que l'échantillon traité à 500°C semble présenter une évolution un peu particulière). Cette variation de H_L traduit un affaiblissement, en fonction de la déshydratation, de l'interaction dipolaire moyenne entre les spins nucléaires, donc une augmentation de la distance moyenne $\underline{r}$ entre les protons qui s'explique facilement par une diminution de la densité moyenne des hydroxyles sur la surface des échantillons. Ce résultat semble en accord avec la variation (bien que non monotone) du temps de relaxation T_1 spin-milieu qui peut traduire une augmentation du temps de corrélation τ caractérisant la fréquence de changement de site compatible avec l'accroissement de la distance moyenne $\underline{r}$.

Cette évolution du champ local mesuré vérifie les résultats pondéraux et d'hydrolyse du diborane qui montrent que la quantité d'eau de constitution et la densité superficielle en OH diminuent lorsque la température de traitement du solide croît. Ce champ H_L représente les interactions réelles subies par les spins nucléaires indépendamment de toute hypothèse sur leur répartition. La distance $r_{(absorption)}$ (Tableau IV-8) déterminée par la formule (IV-14) à partir des résultats d'absorption R. M. N. représente la distance minimale entre les hydroxyles les plus proches. Au contraire les valeurs de H_L (diborane) (tableau IV-7) ont été calculées théoriquement en supposant une distribution régulière des hydroxyles superficiels. Nous avons déjà vu pour l'échantillon Si_{150} que cette valeur théorique moyenne est plus faible que la valeur expérimentale, le rapport $\frac{H_L \text{ diborane}}{H_L \text{ absorption}}$ étant de l'ordre de $\frac{1}{3}$. Nous consta-

tons que ce rapport diminue quand la température de traitement du gel augmente. Ceci prouve que la distribution des hydroxyles superficiels est d'autant plus inhomogène que la concentration de l'échantillon en eau de constitution est faible. On peut alors donner une représentation schématique de cette distribution en écrivant que les hydroxyles sont groupés par plages, chacune d'elles contenant deux OH ou plus relativement proches les uns des autres. Les échantillons traités à des températures croissantes comprises entre 150° et 500°C ont pratiquement la même surface spécifique. Le champ H_L mesuré, et par suite l'interaction maximale entre protons diminuant de façon monotone d'un facteur deux pour le même intervalle de température, on peut conclure que la déshydratation est homogène, chaque plage étant pareillement appauvrie (figure IV-9). Mais la R. M. N. ne nous permet pas de dire s'il existe en dehors de ces plages des hydroxyles isolés.

TABLEAU IV-9

Température de traitement	% de recouvrement de la surface
150 °C	50
250 °C	49
400 °C	30
500 °C	21
800 °C	18

A partir du champ local H_L , nous avons calculé la distance minimale r séparant les protons aux différents stades de la déshydratation (tableau IV-8). Nous pouvons donc évaluer approximativement ces plages à l'aide d'un calcul simple analogue à celui du paragraphe 2-b, en supposant que la surface occupée par un OH est voisine de r^2 . Les N hydroxyles par $100 \text{ \AA}^2$ (N déterminé par hydrolyse du diborane) occupent donc une surface de l'ordre de $N r^2$ (tableau IV-9). La surface du gel de silice traité à 150°C sous vide est à moitié recouverte de OH. Lorsque le solide est porté à 800°C sous vide, les hydroxyles sont groupés sur environ 20 % de la surface.

Remarque

Nous avons vu que le signal R.M.N. des échantillons Si_{150} et Si_{500} est très légèrement élargi quand la température d'expérience décroît de $+26^\circ\text{C}$ à -140°C . Ceci prouve que la fréquence de changement de site des protons des groupes OH est faible, quelle que soit la température de traitement initial du solide. Elle est cependant suffisante pour donner une forme lorentzienne à la courbe d'absorption. Cette fréquence de changement de site doit être caractérisée par un temps de corrélation τ_c relativement grand. Ceci est compatible avec les valeurs assez élevées (de l'ordre de la seconde) du temps de relaxation T_1 spin-milieu (tableau IV-3).

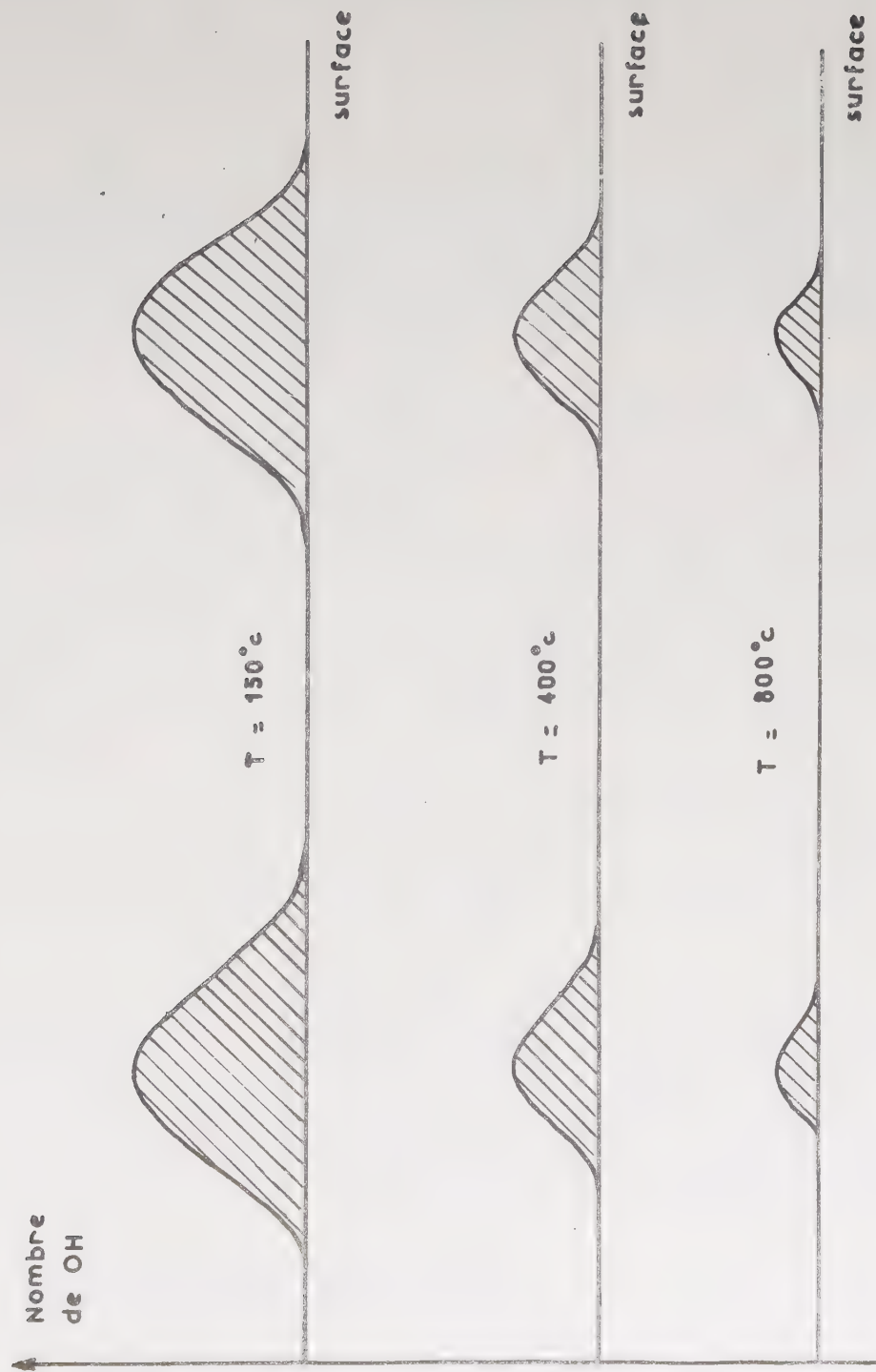


FIGURE IV - 9

B - ALUMINE GAMMA

Contrairement au cas des gels de silice, nous n'avons pas pu étudier l'alumine gamma lorsque l'appareil est réglé sur le mode absorption par suite de la trop faible valeur du rapport signal sur bruit dès que la température de traitement de l'échantillon est supérieure à 150°C. L'étude n'a pu être faite qu'en réglant l'appareil sur le mode dispersion, en champ radiofréquence élevé.

I/- RESULTATS QUALITATIFS

Nous avons étudié, comme précédemment, le signal R. M. N. de dispersion caractéristique des échantillons d'alumine gamma traités sous vide à différentes températures T comprises entre 150°C et 400°C. La concentration en eau de constitution des échantillons traités à $T \geq 500^\circ\text{C}$ est trop faible pour que le signal R. M. N. correspondant puisse être utilisable.

La figure IV-10 traduit l'évolution du signal de Al_{150} en fonction de la fréquence ν_m de la modulation. Le tableau IV-10 montre que le rapport $B/A+B$ (défini figures III-9 et IV-10) augmente de façon monotone quand ν_m varie de 20 à 400 Hz. Dans ce dernier cas, le signal a une forme en M.

Les courbes R. M. N. (enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales exception faite du gain du spectromètre) représentatives de l'alumine gamma traitée à des températures comprises entre 150° et 400°C sont reproduites figure IV-11. Sauf dans le cas de Al_{150} , les raies de résonance ont toujours une forme en M quelle que soit la fréquence de modulation ν_m comprise entre 20 Hz et 400 Hz.

2/- RESULTATS QUANTITATIFS

Nous avons essayé de déterminer le temps de relaxation spin-milieu T_1 comme il a été indiqué au paragraphe IV-2, en utilisant un balayage rapide du champ directeur. Dans ces conditions le rapport

TABLEAU IV-10

Valeur du rapport $B/A+B$ de Al_{150} en fonction de la fréquence de modulation.

ν_m en Hz	$B/A+B$
20	0,43
40	0,53
80	0,60
200	0,72
400	1



FIGURE . IV . 10 : Spectres de $A_{1,150}$ pour différentes fréquences de modulation

signal sur bruit est trop faible pour qu'un calcul de T_1 puisse être effectué. Nous pouvons seulement dire, par comparaison avec la période de modulation, que le temps T_1 est de l'ordre du dixième de seconde et qu'il augmente sensiblement avec la température de traitement thermique de l'échantillon.

A partir des équations (III-16, 17), nous avons calculé le rapport T_1/T_2 et le champ local H_L successivement avec $\alpha_1 = 3$ et $\alpha_2 = \frac{4}{3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{T_1}{T_2}$ (tableau IV-11), nous constatons que les valeurs ainsi déterminées sont bien différentes, pour un même échantillon. Elles semblent cependant varier parallèlement en fonction de la température de traitement thermique et présenter en particulier un minimum pour Al_{250} .

Par suite des valeurs relativement grandes et très peu différentes des largeurs Δ_1 , Δ'_1 , Δ''_1 des signaux correspondant aux trois amplitudes du champ radiofréquence, le calcul de T_1/T_2 par la formule (III-16) s'est révélé trop imprécis pour que l'on puisse attribuer un sens aux valeurs numériques de ce rapport, donc de α_2 . Nous ne considérons par suite que les champs locaux calculés avec $\alpha_1 = 3$.

Sur le tableau IV-11 figurent aussi les valeurs théoriques du champ local obtenues à partir des résultats de l'hydrolyse du diborane, en postulant une répartition régulière des protons de l'eau de constitution, mais en ne tenant compte que de l'interaction de deux protons voisins. Ce champ décroît régulièrement de 0,24 gauss à 0,044 gauss lorsque la température T augmente de 200° à 500°C.

3/ - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'EXPERIENCE

Comme dans le cas du gel de silice P, nous avons effectué les expériences de R. M. N. à une température voisine de -140°C. Quelle que soit la température de traitement du solide, le spectre enregistré semble toujours formé d'une seule raie; cependant, comme nous l'avons précisé au chapitre III, les courbes de dispersion en champ H_1 fort sont peu adaptées à l'étude des raies multiples surtout si l'amplitude du champ de modulation est assez importante; nous ne pouvons donc pas affirmer qu'il n'existe qu'une composante dans ces spectres.

Les valeurs de Δ_1 , distance entre les deux maximums de la courbe, sont résumées dans le tableau IV-12. Pour les échantillons

TABLEAU IV-11

Température de traitement	Δ_1 (gauss)	Δ'_1 (gauss)	Δ''_1 (gauss)	T_1/T_2	$(H_L)\alpha_1 = 3$ (gauss)	$\alpha_2 = \frac{4}{2} + \frac{2}{3} \frac{T_1}{T_2}$	$(H_L)\alpha_2$ (gauss)	$r(A)$ dispersion	T_1 (seconde)	Résultats donnés par hydrolyse de B_2H_6		
										N OH/100A ²	$\bar{H}_L$ (gauss)	$\bar{H}_L$ (Å)
150 °C	5,42	5,03	4,45	-	2,24	-	-	2,05	# 0,1			
200 °C									croissant			
250 °C	3,21	2,87	2,71	96	2,06	65	0,95	2,15				
325 °C	3,87	3,61	3,52	158	2,67	107	1,95	1,94				
400 °C	3,56	3,41	3,33	30	2,53	21	1,55	1,98		2,8	6,0	0,09
500 °C										1,7	7,6	0,045

- mesures impossibles -

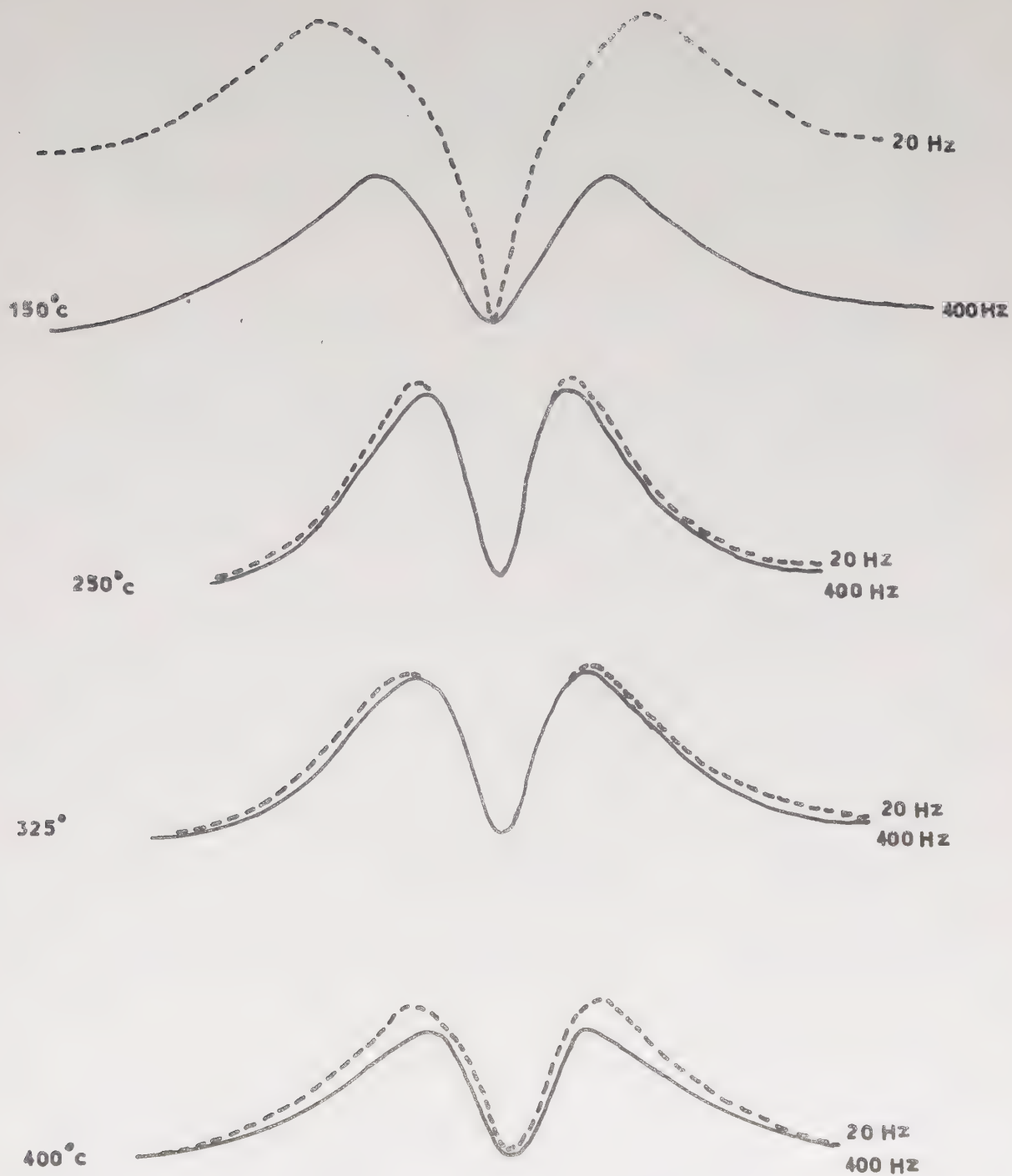


FIGURE IV.11 : Spectres de Al_T (H_e 0,43 gauss)

TABLEAU IV-12

Valeurs de Δ_1 à 26°C et -140°C pour les échantillons Al_T

Echantillon	Δ_1 (26°C)	Δ_1 (-140°C)
Al ₁₅₀	5 gauss	13 gauss
Al ₂₅₀	2,8 gauss	2,8 gauss
Al ₃₂₅	3,6 gauss	4,4 gauss
Al ₄₀₀	3,4 gauss	4,5 gauss

Al_{250} , Al_{325} et Al_{400} , la variation de Δ_1 avec l'abaissement de la température d'expérience est faible : à peu près nulle pour Al_{250} , elle est de 0,8 gauss (soit 22 %) pour Al_{325} , et de 1,1 gauss (soit 32 %) pour Al_{400} . Par contre la largeur du signal de Al_{150} est multipliée par un facteur 2,6. Bien que Δ_1 ne soit pas égal au champ local H_L , la variation de Δ_1 avec la température d'expérience peut donner une idée de celle de H_L .

4/ - DISCUSSION

En nous basant sur les généralités évoquées dans le cas des gels de silice, nous pouvons admettre que seules les interactions spin-spin entre spins nucléaires sont responsables de l'allure des spectres R. M. N. enregistrés.

CONSIDERONS TOUT D'ABORD L'ECHANTILLON Al_{150}

Nous avons vu que la largeur du signal croît de façon importante quand la température d'expérience est abaissée de $26^\circ C$ à $-140^\circ C$. Malheureusement nous n'avons pu déterminer comme précédemment la valeur du champ local à cette dernière température par suite de la nécessité de modifier les réglages de l'appareil lorsque l'on passe d'une valeur de H_1 à une autre. Nous avons pu cependant donner un ordre de grandeur de H_L . En effet quand ce champ est très supérieur à H_1 , et en supposant que T_1/T_2 n'est pas trop grand, on peut vérifier que H_L est de l'ordre de grandeur de Δ_1 . A $-140^\circ C$, pour Al_{150} , $H_L(-140)$ est donc voisin de

$$H_{L(26)} \times \frac{\Delta_1(-140)}{\Delta_1(26)} = 2,24 \times \frac{13}{5} = 6 \text{ gauss} \quad (IV-16)$$

A cette valeur du champ correspond, d'après la formule (IV-14), une distance de 1,5 Å entre protons les plus voisins. Cette distance est voisine de celle séparant les atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau ($H - H = 1,55 \text{ Å}$). De plus le second moment de la courbe de résonance de la molécule H_2O tournant autour de son axe de symétrie est égal à $6,4 \text{ gauss}^2$; sa largeur ΔH est donc peu différente de $\sqrt{6,4} = 2,5$ gauss, valeur voisine de celle que nous avons obtenue pour le champ local (2,24 gauss). Cette concordance semble prouver l'existence de molécules H_2O sur la surface de l'alumine gamma traitée à $150^\circ C$.

sous vide. Ces molécules, vraisemblablement reliées au solide par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, ont donc à température ambiante un mouvement de rotation autour de l'axe de symétrie. Ces résultats confirment ceux fournis par l'hydrolyse du diborane, où le rapport de l'hydrogène dégagé au diborane consommé est égal à 2 pour Al_{150} .

La différence entre les valeurs théorique (2,5 gauss) et mesurée (2,24 gauss) peut s'expliquer par la possibilité de changements de site des atomes d'hydrogène, soit entre deux molécules, soit entre une molécule et un hydroxyle. En effet les résultats précédents n'excluent pas l'existence de groupements OH. Bien que la méthode R. M. N. utilisée ne soit pas favorable à l'étude de deux types de protons, nous pourrions discerner à basse température une deuxième raie si celle-ci était bien plus étroite que la première. Nous pouvons donc en conclure que l'interaction entre les protons des hydroxyles est assez grande, donc que ceux-ci sont relativement proches les uns des autres.

LORSQUE L'ALUMINE GAMMA EST CHAUFFÉE SOUS VIDE A DES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE 150° et 400°C.

le champ H_L subit quelques variations, mais reste du même ordre de grandeur. Cependant l'absence d'élargissement du signal à basse température semble prouver qu'il n'y a pratiquement plus d'eau de constitution moléculaire dès que la température du solide atteint 250°C. La valeur relativement importante de H_L prouve alors que, quelle que soit la température de traitement comprise entre 150° et 400°C, les protons de l'eau de constitution restent toujours en grande interaction. La valeur moyenne de celle-ci peut être atténuée, pour $T = 250^\circ C$, par un temps de corrélation plus court de changement de site des protons, du à l'existence de quelques molécules d'eau résiduelles, dont le signal représentatif à $-140^\circ C$ serait perdu dans les ailes de la courbe.

L'hydrolyse du diborane a montré que la moitié de l'eau de constitution se trouve à l'intérieur du solide. Il nous est donc impossible, comme nous l'avons fait pour les gels de silice, de déterminer la répartition de l'eau sur la surface de ces échantillons.

Nous pouvons seulement dire, du fait de la valeur constante de H_L , que la déshydratation est très inhomogène, certaines parties du solide pouvant être complètement déshydratées alors que d'autres restent intactes.

CHAPITRE V

APPLICATION DE LA R.M.N. A L'ETUDE DE L'EAU
ADSORBEE SUR LES GELS DE SILICE

CHAPITRE V

APPLICATION DE LA R. M. N. A L'ETUDE DE L'EAU ADSORBEE SUR LES GELS DE SILICE

INTRODUCTION

Nous avons signalé dans l'introduction de ce mémoire l'action de l'eau de constitution des solides à grande surface spécifique sur le développement des réactions où ces derniers sont utilisés comme catalyseurs. Nous avons d'ailleurs précisé que non seulement la quantité d'eau présente, mais également son état, ont une influence importante sur le rendement et la spécificité des réactions. Cependant, même si après traitement thermique la surface du catalyseur est peu hydratée, celui-ci peut adsorber une certaine quantité d'eau au cours de son utilisation parce que :

- la réaction catalysée est déshydratante



- des réactions secondaires entraînent la formation de molécules d'eau (par exemple dans les réactions d'hydrogénation ou de craquage, s'il y a des traces d'oxygène dans les gaz réactionnels).

- les gaz réagissants ne sont pas parfaitement secs,

La connaissance de la nature de l'eau adsorbée et des interactions eau-surface présente donc un grand intérêt. Les propriétés de cette eau sont en effet différentes de celles de l'eau de constitution du solide. Considérons par exemple un gel de silice chauffé à 400 °C sous vide. Après adsorption d'eau et nouveau traitement à la même température, FRAISSARD (52) a constaté que la déshydratation de ce solide est plus poussée. Il en déduit que la répartition de l'eau superficielle a dû changer. Par conséquent les propriétés de ces masses de contact doivent évoluer en présence de vapeur d'eau, principalement les possibilités d'adsorption d'autres molécules.

La principale étude par R. M. N. de l'eau adsorbée sur les gels de silice a été faite par ZIMMERMAN et Coll. (97 à 99). Postulant que cette eau peut se trouver sous plusieurs phases ou états (une phase ou un état étant défini par une certaine force de liaison avec le solide), ils ont tout d'abord analysé d'un point de vue purement théorique le mécanisme de relaxation des protons. La relation à laquelle ils aboutissent, assez compliquée dans le cas général, peut se simplifier si :

1 - Le temps de vie moyen d'un proton dans un état donné est court par rapport au temps de relaxation (ce qui se produit lorsque l'échange entre les protons des différentes phases est très rapide). On ne peut alors mesurer qu'un seul temps de relaxation; son inverse est la moyenne pondérée des inverses des temps de relaxation dans chacune des phases.

2 - Le temps de vie moyen d'un proton dans un état donné est long par rapport au temps de relaxation (c'est-à-dire que la vitesse d'échange est très lente, éventuellement nulle). On peut alors définir autant de temps de relaxation qu'il y a de phases.

Ces résultats sont valables aussi bien pour la relaxation spin-milieu que pour la relaxation spin-spin.

ZIMMERMAN et Coll. ont ensuite mesuré par la méthode des échos de spin les temps de relaxation T_1 et T_2 des protons de l'eau adsorbée sur un gel de silice de $625 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mais toujours pour un degré de recouvrement de la surface supérieure à 40 %. A partir des résultats théoriques précédents, ils en ont déduit que l'eau adsorbée se trouve sous une seule phase quand le degré de recouvrement est faible, et sous deux phases quand ce dernier est suffisamment important.

Cependant les résultats obtenus diffèrent légèrement suivant que les mesures portent sur T_1 ou T_2 . A partir des mesures de T_2 , ces auteurs constatent qu'il existe une phase fortement liée au solide, dont le temps de relaxation spin-spin, voisin de 2×10^{-4} seconde, est indépendant du taux de recouvrement de la surface; une deuxième phase, moins liée au réseau, apparaît lorsque la quantité d'eau adsorbée, rapportée au poids de catalyseur anhydre, est comprise entre 5,3 et 6,1 %; le temps T_2 correspondant est voisin de 8×10^{-4} seconde. Par contre les mesures réalisées sur T_1 montrent qu'une seconde phase, caractérisée par $T_1 = 36 \times 10^{-3}$ seconde, n'apparaît que si la teneur en eau adsorbée est supérieure à 10,6 %.

Nous voyons donc que pour une concentration en eau d'adsorption

comprise entre 6,1 % et 10,6 %, les mesures de T_1 semblent indiquer que le système est monophasé, alors que celles portant sur T_2 montrent qu'il est biphasé. Cette contradiction apparente peut s'expliquer aisément à l'aide de la théorie précédente en supposant que le temps de vie moyen des protons dans la deuxième phase (c'est-à-dire la moins liée au solide) est compris entre T_1 et T_2 . ZIMMERMAN estime donc ce temps de vie moyen voisin de $2,5 \times 10^{-3}$ seconde. Ces auteurs ont également déterminé le nombre de protons présents dans chaque phase. Ainsi, pour une quantité d'eau adsorbée de 6,3 %, 11 % des protons se trouvent dans la phase la moins liée au solide.

L'existence de plusieurs phases a été confirmée par les expériences de KISELEV et Coll. (100, 101) qui ont étudié l'eau adsorbée sur les gels de silice obtenus par hydrolyse de SiCl_4 . Ils ont constaté que quand les échantillons sont à la température de l'azote liquide, le signal d'absorption R. M. N. peut être considéré comme la superposition d'une raie large et d'une raie étroite dont la largeur (égale à $0,5 \pm 0,05$ gauss, lorsque les échantillons ont été prétraités à 200°C sous vide), ne dépend que de la quantité d'eau adsorbée.

Tous ces auteurs ont étudié l'adsorption de l'eau pour des degrés de recouvrement assez importants de la surface. Nous avons porté de préférence notre attention sur les très faibles quantités d'eau adsorbée, c'est-à-dire dans le domaine où la surface du catalyseur doit jouer un rôle prépondérant.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les expériences de R. M. N. ont été réalisées sur un spectromètre VARIAN DP 60 réglé sur le mode absorption, à la fréquence de 56,4 MHz. Elles portent sur des échantillons de gel de silice préalablement traités sous vide à 150° , 500° et 800°C .

Les adsorptions d'eau ont été effectuées à la température ambiante soit 26°C , le solide restant dans l'électroaimant de façon continue. Ceci nous a permis de suivre l'évolution des spectres en fonction de la pression d'équilibre de vapeur d'eau, mais aussi en fonction du temps, pour une pression de vapeur d'eau fixe, mesurée à l'aide d'un manomètre à huile de silicone (densité 1,2).

Dans le domaine des très faibles pressions, nous avons augmenté celles-ci de 0,1 en 0,1 torr, réalisant ainsi une évolution quasi

continue du système. L'introduction d'une nouvelle quantité de vapeur d'eau ne se faisait que lorsque l'équilibre était obtenu, c'est-à-dire quand la pression d'une part, la hauteur, la largeur et la forme des spectres enregistrés d'autre part, ne variaient plus.

MESURES PONDERALES *

Afin de connaître les quantités d'eau adsorbées dans chaque cas, nous avons déterminé au moyen d'une balance de Type SARTORIUS les isothermes d'adsorption à 26 °C. Les résultats, exprimés en mg d'eau adsorbée pour 100 mg de gel anhydre, sont représentés figure V-1.

RESULTATS R. M. N. et DISCUSSION

Gel Si₁₅₀

L'examen des spectres enregistrés (figure V-2) montre que la courbe R. M. N. garde sensiblement la même allure en fonction de la pression p de vapeur d'eau. Nous avons précisé l'évolution de ce signal en portant

- sur le tableau V-1 et la figure V-3 la largeur de la raie ΔH et sa hauteur maximale.

- sur la figure V-4 les variations (en unités arbitraires) de la surface S de l'intégrale de la courbe enregistrée, c'est-à-dire la surface S de la courbe réelle d'absorption R. M. N. (courbe a). Nous avons porté sur cette même figure l'isotherme d'adsorption d'eau de cet échantillon, déterminé par gravimétrie (courbe b) en choisissant les unités de telle sorte que le point A corresponde au zéro de la courbe, et le point B à la première mesure pondérale.

Signalons que les valeurs de S peuvent être entachées d'une certaine erreur, le rapport signal sur bruit des ailes de la courbe étant faible, surtout aux très basses pressions d'adsorption.

Nous constatons que la largeur totale de la raie mesurée entre points d'inflexion diminue dès l'introduction d'une faible quantité de vapeur d'eau et qu'elle décroît de façon monotone quand la pression de vapeur d'eau augmente jusqu'à 0,4 torr, tandis que la hauteur du signal enregistré croît très légèrement. Au-delà de 0,4 torr, l'intensité de

* Nous remercions Monsieur THEOLIER qui a bien voulu faire ces mesures.

4 mg d'eau adsorbée sur 100 mg de silice anhydre

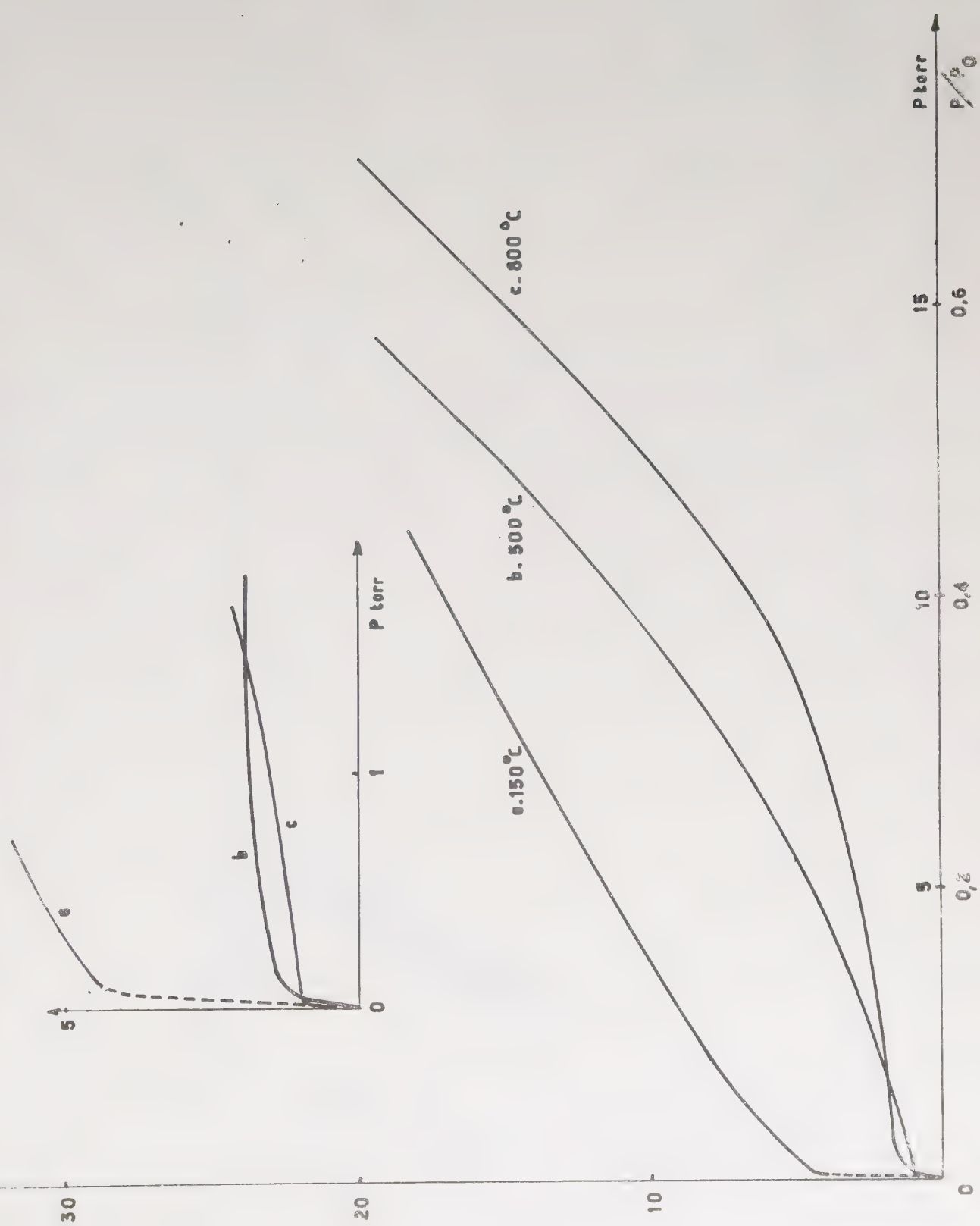


FIGURE - II.1 : Isotherme d'adsorption d'eau de Si_T



FIGURE. V. 2
Spectres de Si₁₅₀

TABLEAU V-1

Caractéristiques des spectres de Si_{150} après adsorption d'eau

numéro échantillon	Pression H_2O (torr)	% eau adsorbée (pondéral)	Hauteur maximale	largeur ΔH (gauss)
départ	0	0	25	0,63
1	0,01	4,4	25	0,58
2	0,15	4,8	30	0,52
3	0,2	5	35	0,46
4	0,2	5	35	0,38
5	0,2	5	35	0,35
6	0,25	5,1	35	0,31
7	0,3	5,2	40	0,27
8	0,35	5,3	45	0,21
9	0,4	5,4	100	0,14
10	0,5	5,6	très grand	0,11

la raie R. M. N. augmente rapidement avec la pression de vapeur d'eau, mais sa largeur reste alors pratiquement constante, prenant une valeur limite sensiblement égale à celle donnée par l'échantillon non traité (voisine de 0,07 gauss).

La courbe (a) de la figure V-4 montre que l'intégrale du signal réel d'absorption croît de façon monotone avec la quantité d'eau adsorbée. Mais à partir de la pression de vapeur d'eau $p = 0,12$ torr, cette courbe n'est plus confondue avec l'isotherme d'adsorption déterminée par gravimétrie. C'est donc qu'à partir de cette valeur, l'échelle d'unité choisie pour que ces deux courbes coïncident n'est plus valable. Ceci montre que l'état de la phase adsorbée évolue avec la pression d'équilibre. C'est pourquoi, bien que les spectres semblent n'être formés que d'une seule raie, nous avons pensé qu'ils pouvaient être considérés comme la résultante de plusieurs composantes, chacune d'elles caractérisant alors une forme de la phase adsorbée. Pour séparer ces composantes nous avons utilisé la transformation (L) décrite au paragraphe III-C.

A titre d'exemple, étudions le cas relatif à la pression de vapeur d'eau de 0,25 torr (échantillon Si¹⁵⁰ n° 6). Nous donnons figure V-5 la forme de la transformée linéaire. Rappelons que, pour tracer celle-ci, nous portons en abscisse les quantités $X = \sqrt{\frac{x}{f}}$ et en ordonnée $Y = x^2$ ($x = H - H_0$; f est la hauteur du signal dérivé lue sur la courbe d'enregistrement, au point d'abscisse x). Sauf aux extrémités, les points s'alignent parfaitement sur une droite (D) à partir de laquelle on peut définir une courbe de Lorentz, qualifiée par la suite de raie large, et que l'on peut construire point par point en faisant la transformation inverse de la précédente, c'est-à-dire en posant :

$$x = \sqrt{Y} \quad \text{et} \quad f = \frac{\sqrt{Y}}{X^2}$$

Rappelons que l'ordonnée à l'origine de la transformée (L) de la raie large permet de déterminer la largeur 2Δ de celle-ci,

Pour les petites valeurs de x , les points de la transformée (L) ne se placent plus sur la droite (D), mais à gauche de celle-ci; ceci peut être dû à l'existence d'une deuxième composante, dite raie étroite, qui se superpose à la raie large, et d'amplitude suffisamment faible pour être masquée par cette dernière; la raie étroite peut être obtenue en faisant la différence entre la raie expérimentale et la courbe large.

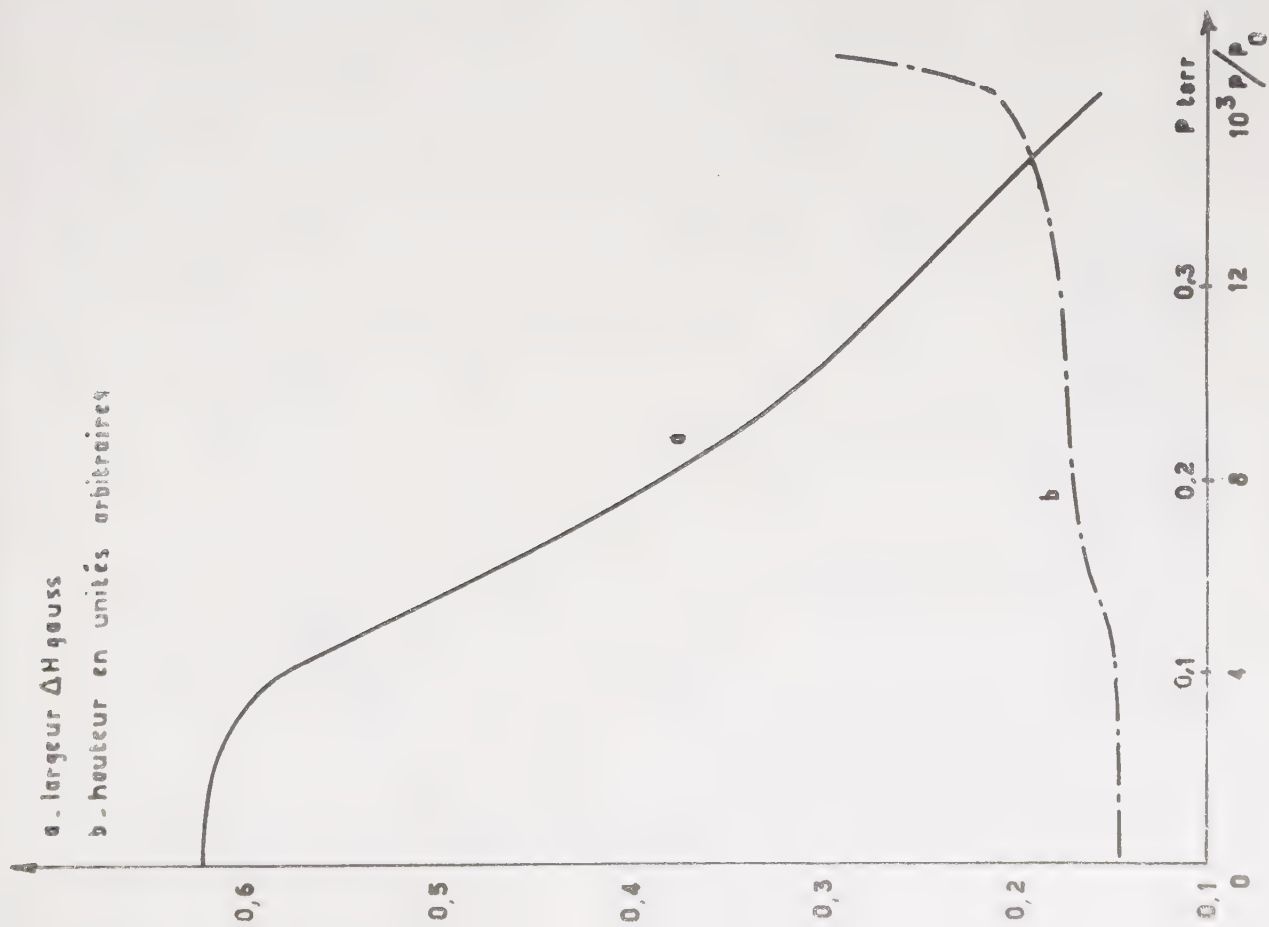


FIGURE - V - 3a

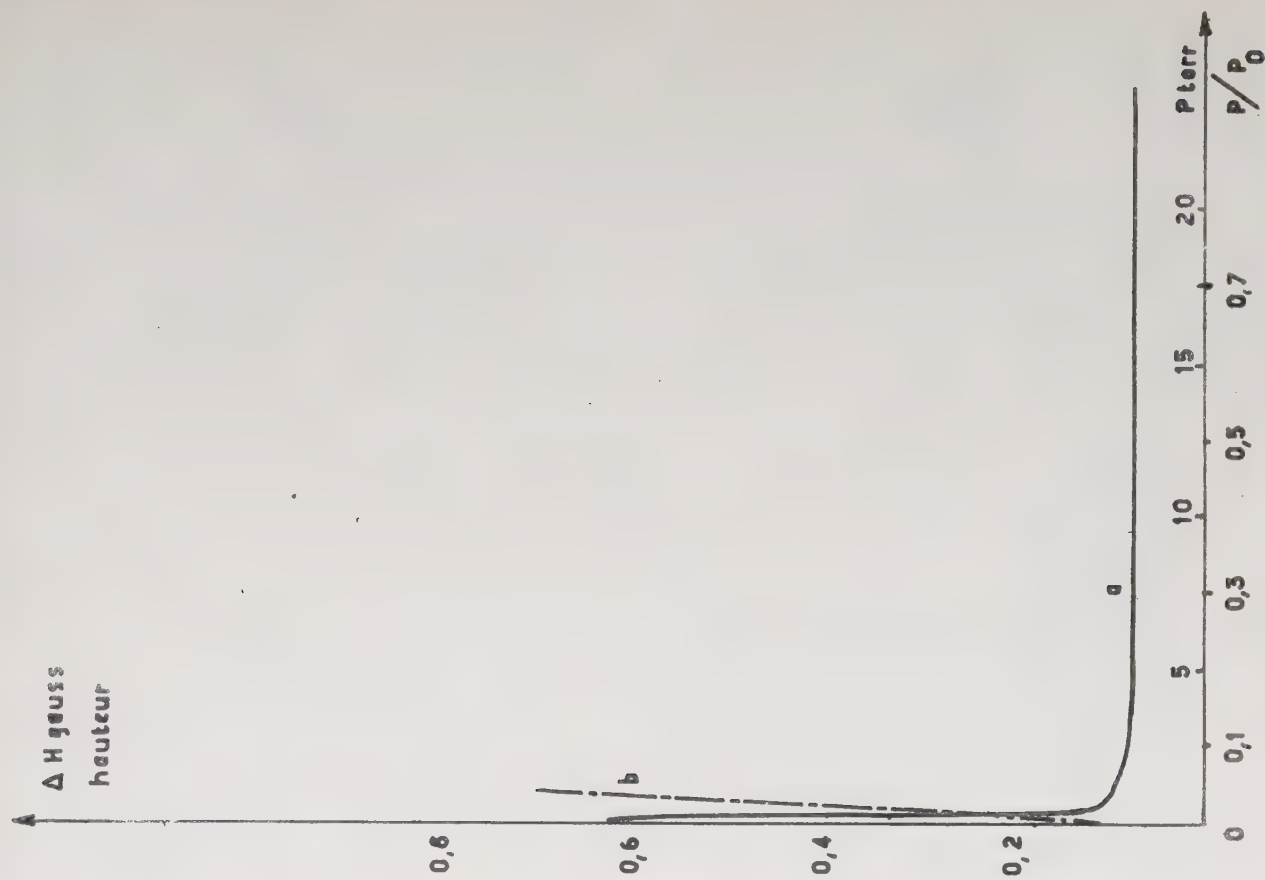


FIGURE - V - 3b

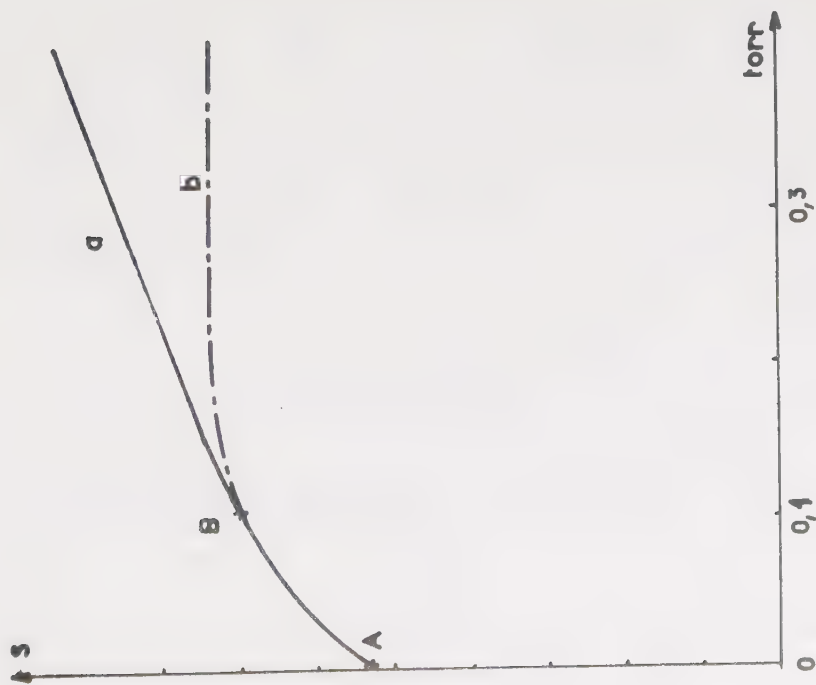


FIGURE V.4
Evolution de la surface de la courbe
enregistrée (a) et de la quantité d'eau
adsorbée (b) en fonction de la pression
de vapeur d'eau (gel Si₁₅₀)

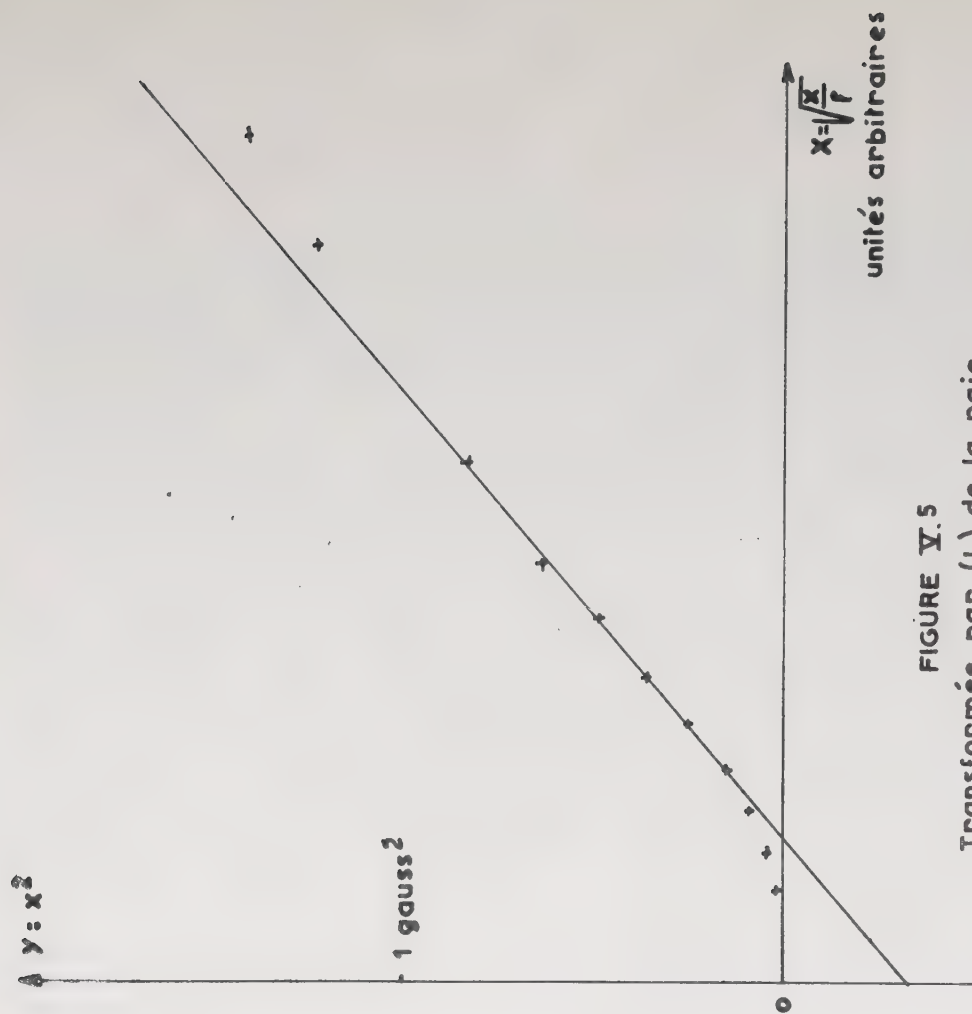


FIGURE V.5
Transformée par (L) de la raie
de Si₁₅₀ + 0,25 torr d'eau

unités arbitraires

Nous constatons que, pour les grandes valeurs de x , les transformées des points expérimentaux s'écartent également de la droite (D). Comme nous l'avons vu dans l'étude sur l'influence du mouvement sur la forme des raies (paragraphe III-B), la forme lorentzienne de la courbe large peut être due au fait que les protons ne forment pas un ensemble tout à fait rigide. En effet quand ceux-ci sont en mouvement, la courbe enregistrée a une forme lorentzienne au voisinage de la résonance; mais loin de cette zone, la courbe décroît plus vite qu'une lorentzienne pure, assurant une valeur finie au second moment M_2 .

Nous avons appliqué la transformation (L) à la courbe R. M. N. obtenue pour chaque pression de vapeur d'eau. La figure V-6 représente la partie positive des signaux enregistrés (en trait plein) et les composantes large et étroite (en pointillé), correspondant aux pressions 0,1 ; 0,25 et 0,4 torr. Nous avons vérifié que toutes les composantes larges sont de forme lorentzienne, comme l'est d'ailleurs le signal de l'eau de constitution de l'échantillon Si_{150} .

Nous avons tracé sur les figures V-7 et 8 l'évolution respectivement de la largeur et de la hauteur des composantes des signaux d'absorption. Dans le domaine des très faibles pressions de vapeur d'eau, la hauteur de la raie large ne varie pas alors que sa largeur croît et atteint sa valeur maximale 0,77 gauss pour $p_{H_2O} \approx 0,15$ torr. Pour cette pression la hauteur subit une légère mais brutale augmentation; elle reste ensuite constante pour $0,15 < p_{H_2O} < 0,3$ torr, puis croît assez rapidement. Dans l'intervalle de pression 0,15-0,4 torr, $(\Delta H)_{large}$ décroît de façon monotone. Pour $p_{H_2O} > 0,4$ torr, l'étude de la raie large devient impossible, cette composante étant entièrement masquée par la raie fine. Cette dernière commence à pouvoir être mise en évidence (et encore bien difficilement) pour $p_{H_2O} = 0,1$ torr. L'évolution de l'intégrale des deux composantes (figure V-9) semble cependant montrer que la raie fine se superpose à la large dès que l'échantillon Si_{150} adsorbe la moindre quantité d'eau. Pour $p_{H_2O} = 0,1$ torr, la largeur $(\Delta H)_{fine}$ est relativement importante (0,4 gauss). Mais elle diminue ensuite de façon très sensible quand la pression de vapeur d'eau augmente. Cette décroissance, bien que monotone, n'est cependant pas régulière; elle présente en effet un semi-palier pour $0,15 < p_{H_2O} < 0,25$ torr avant de tendre rapidement vers une valeur limite de 0,08 gauss dès que p_{H_2O} atteint 0,4 torr.

DISCUSSION

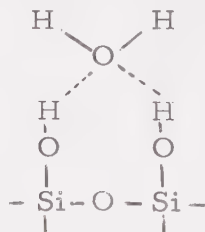
Chaque signal R. M. N. enregistré peut être considéré comme la résultante de deux composantes, l'une large, l'autre étroite. L'eau de ce solide se trouve donc sous deux états : l'un où les protons sont très liés, l'autre où l'interaction moyenne spin-spin est bien plus faible. On peut naturellement différencier ainsi l'eau adsorbée de l'eau de constitution, celle-ci étant représentée par le signal large. Mais le fait que ce dernier évolue au début de l'adsorption de telle sorte que son intégrale augmente, semble montrer qu'une partie de l'eau adsorbée se trouve dans un état voisin de l'eau de constitution, donc que l'eau adsorbée se trouve elle-même sous deux phases.

Considérons le domaine des très faibles pressions. Nous avons vu au chapitre II que 57 % de la surface de Si_{150} sont recouverts de groupements OH. L'augmentation de la largeur de la composante large au début de l'adsorption ($0 < p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,15$ torr) prouve que l'interaction moyenne spin-spin pour la phase caractérisée par cette raie est supérieure à ce qu'elle est pour l'eau de constitution seule. Cette interaction est celle qui existe soit uniquement entre les protons de l'eau adsorbée dans cet état, soit entre ceux-ci et ceux qui se trouvaient déjà sur la surface du solide.

A priori l'eau adsorbée dans le domaine des très faibles pressions peut être liée

- soit à la partie initialement anhydre de la surface, sous forme d'hydroxyles ou de molécules,

- soit aux OH de l'eau de constitution, sous forme de H_2O , suivant par exemple le schéma :



Dans ce dernier cas, il est difficile d'expliquer pourquoi $(\Delta H)_{\text{large}}$ passe par un maximum pour $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$ torr. En effet cette largeur devrait rester pratiquement constante tant que la pression n'a pas atteint la valeur correspondant à un recouvrement total des hydroxyles (57 % de la surface). De plus, la largeur mesurée est relativement

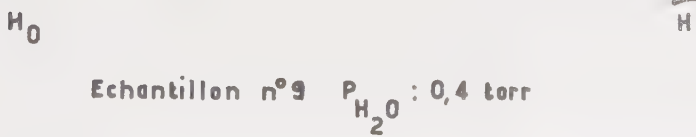
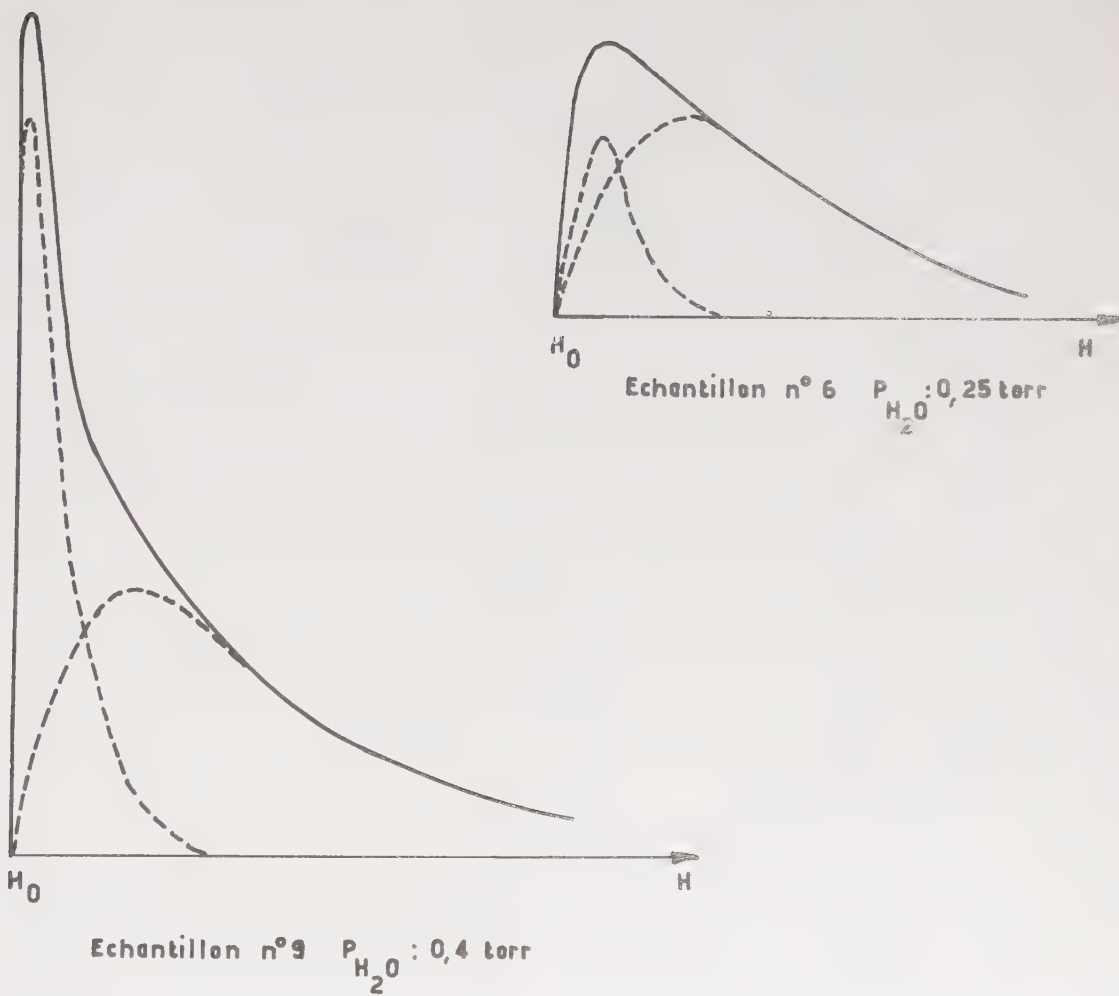
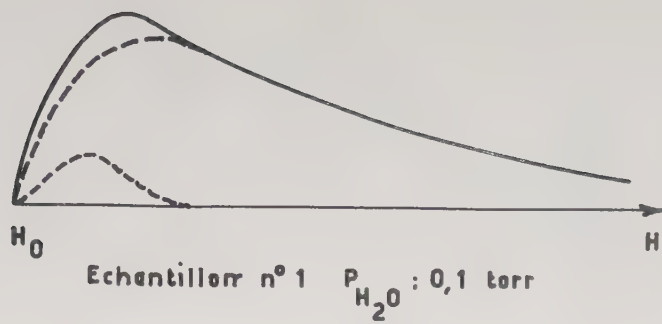


FIGURE. V. 6

ΔH gauss largeur des composantes

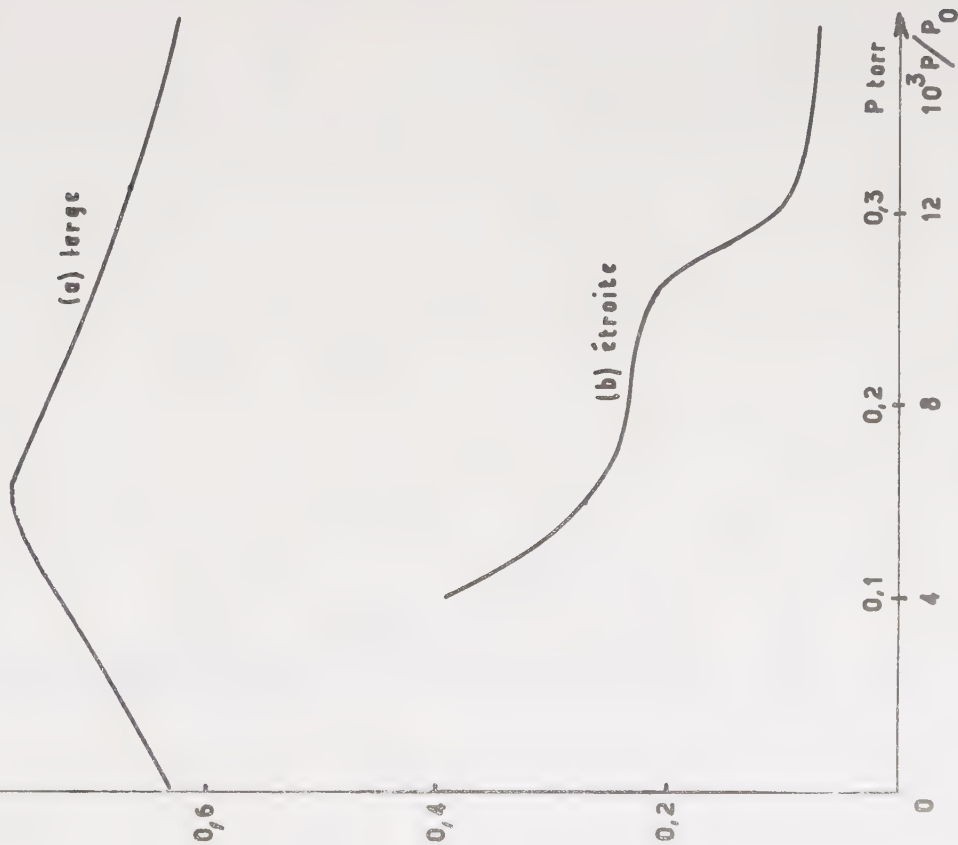


FIGURE. V. 7

ΔH gauss largeur des composantes
en unités arbitraires

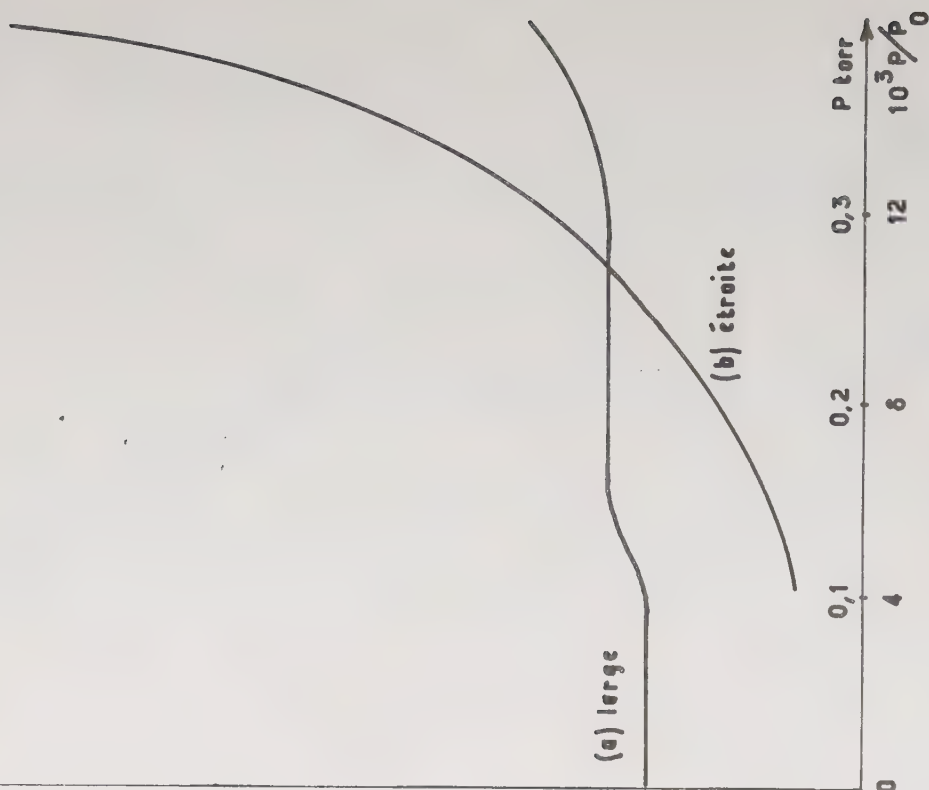


FIGURE. V. 8

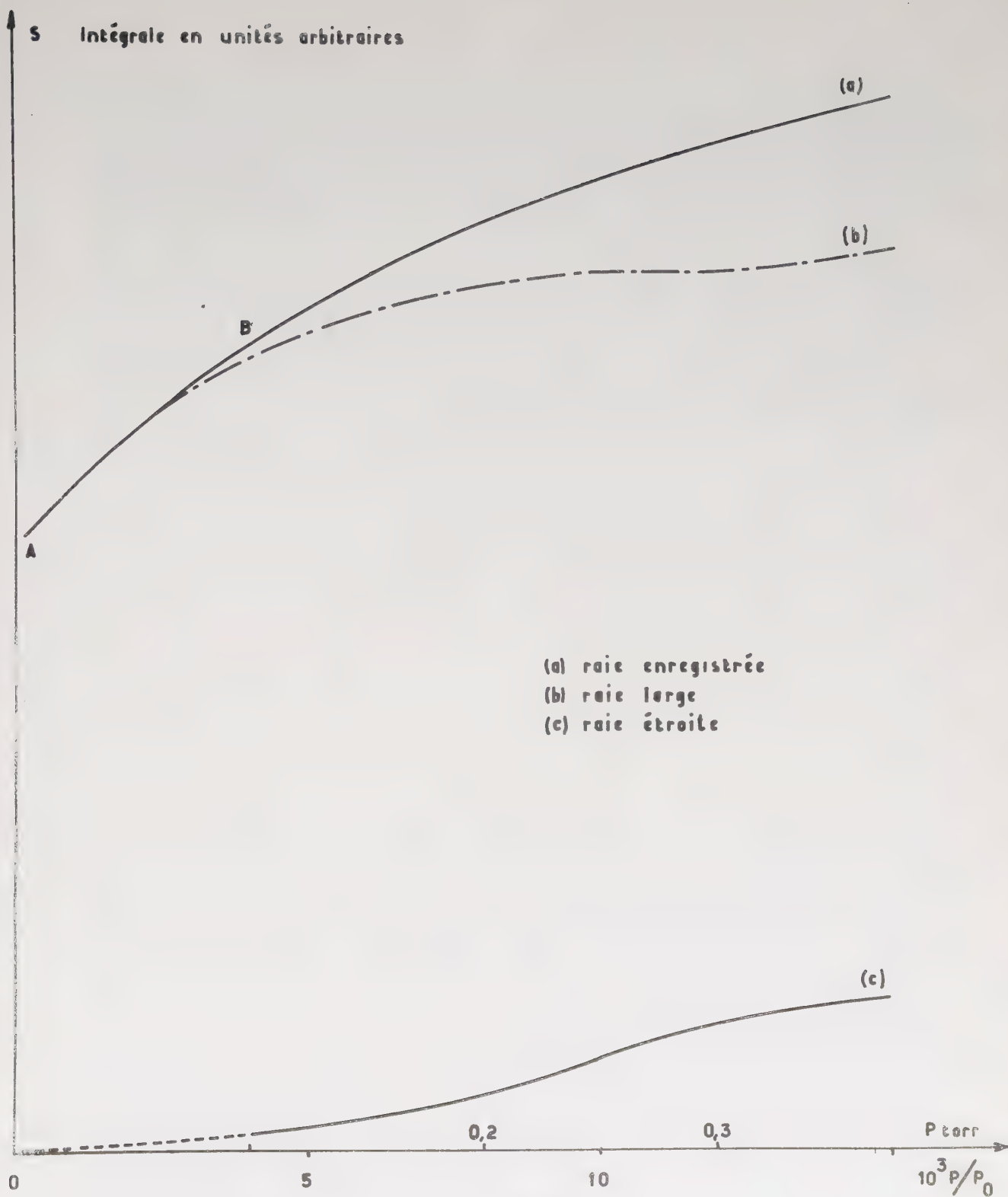
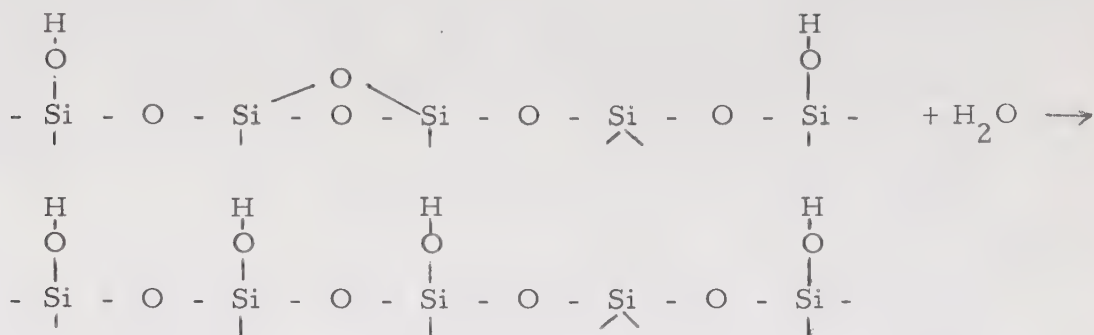


FIGURE.V.9

trop faible pour traduire l'interaction de deux protons d'une molécule d'eau (nous avons déjà discuté ceci dans l'étude de l'eau de constitution). Ceci prouverait alors que la fréquence de changements de site de ces protons est très grande. Ces derniers ne devraient donc pas augmenter le champ local des protons de l'eau de constitution.

Nous pensons plutôt que la légère augmentation de la composante large peut être due à une chimisorption de l'eau sur le solide, soit directement sous forme moléculaire, soit plus vraisemblablement sous forme d'hydroxyles, par rupture de certaines liaisons instables - Si - O - Si - créées peut-être lors de la déshydratation de l'échantillon, ces hydroxyles étant distribués sur la surface de telle sorte que le champ local H_L moyen soit accru :



La concentration en eau de Si_{150} rapportée au poids de solide traité à 150°C sous vide, et nécessaire pour que la surface de cet échantillon soit recouverte d'une monocouche d'hydroxyles est de 9 %. Nous avons vu chapitre IV que l'eau de constitution superficielle de ce solide se trouve essentiellement sous forme de OH, et l'hydrolyse du diborane a montré chapitre II que sa concentration rapportée au poids d'échantillon traité à cette température est 5,2 %. Pour que la monocouche de OH soit complète, il faut donc que Si_{150} adsorbe 3,8 % d'eau (en supposant toujours que celle-ci se trouve alors sous forme OH), donc 4,2 % si l'on rapporte ce taux, comme il est fait figure V-1, au poids du gel anhydre. On constate sur la courbe V-1(a) que cette quantité d'eau est adsorbée pour une pression d'équilibre de 0,1 torr. Or la composante étroite commence à être détectable pour cette pression de vapeur d'eau. Il semble donc que la seconde phase n'apparaît pas tant que la surface n'est pas entièrement recouverte d'hydroxyles. Cependant l'évolution de la courbe V-9(c) nous suggère qu'il doit être possible d'extrapoler cette dernière vers les pressions nulles et que cette phase doit exister dès le début de l'adsorption. Vu l'évolution de la

largeur de la composante étroite en fonction de la pression de vapeur d'eau, elle doit, de plus, être formée de molécules H_2O .

Cependant les protons des premières molécules adsorbées dans cet état sont en interaction relativement importante ($(\Delta H)_{\text{fine}} = 0,4$ gauss). Quand p_{H_2O} augmente, les molécules d'eau sont de plus en plus proches et le temps de corrélation des protons de cette phase devient petit, par suite des changements de site soit des molécules, soit des protons d'une molécule à l'autre. Ces mouvements atténuent énormément le champ local moyen correspondant, donc la largeur du signal fin.

Si cette seconde couche d'eau adsorbée se remplissait de façon monotone en fonction de la pression de vapeur d'eau, la largeur $(\Delta H)_{\text{fine}}$ tendrait vers une valeur limite voisine de 0,2 gauss. Nous pensons que le brusque changement de pente et la décroissance relativement rapide de la courbe V-7(b) pour $p_{H_2O} \geq 0,25$ torr correspond à la formation d'une troisième couche d'eau adsorbée sur le solide. Ce dernier résultat pourrait prouver, si c'était encore nécessaire, que l'adsorption se fait de façon statistique.

Par conséquent la diminution de la largeur de la composante fine lorsque la pression de vapeur d'eau croît de 0,1 à 0,4 torr semble prouver que la phase correspondante est formée de molécules d'eau de plus en plus libres au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de couches adsorbées. Mais pour une même couche la diminution du champ local moyen peut s'expliquer par l'échange des protons entre ces molécules, sans que l'on puisse conclure sur le mouvement de celles-ci, sur leurs interactions latérales, donc sur la variation de la liaison H_2O - (eau + solide) en fonction du degré de saturation de cette couche.² Pour les pressions de vapeur d'eau supérieures à 0,4 torr, la raie fine garde une largeur constante et faible (0,08 gauss), la phase adsorbée est alors voisine de l'état liquide.

Pour des pressions supérieures à 0,25 torr, il n'est pas possible de séparer le signal fin en plusieurs composantes. On doit donc considérer que toutes les couches adsorbées autres que la première forment une seule phase. De même le fait que la composante large soit unique et évolue peu dans le domaine de pression où elle peut être étudiée montre que l'eau de constitution superficielle et l'eau chimisorbée sur le solide forment une seule phase conservant son individualité quelle que soit la quantité d'eau adsorbée.

Ces résultats complètent ceux obtenus en calorimétrie par M. EYRAUD (102) et semblent confirmer sa première hypothèse, selon laquelle l'établissement de la couche monomoléculaire mettrait en cause deux types d'adsorption :

- Un premier type à forte chaleur d'adsorption qui, s'il était seul, donnerait une isotherme de type I de la classification de BRUNAUER. Cette isotherme est comparable à la courbe intégrale du signal large (courbe V-9.b).

- Un deuxième type à faible chaleur d'adsorption auquel correspondrait une isotherme du type III et que l'on peut rapprocher de la courbe intégrale de la composante étroite (courbe V-9 c).

L'isotherme expérimentale, résultante des deux théoriques précédentes, est alors l'équivalent de la courbe intégrale du signal total enregistré (courbe V-9 a).

Remarque

La possibilité d'extrapolation de la courbe V-9(c) vers les faibles pressions de vapeur d'eau est confirmée par la spectrographie infra-rouge qui montre qu'une partie de l'eau adsorbée se trouve sous forme moléculaire dès le début de l'adsorption. Les expériences à très basse température ne nous ont cependant pas permis de mettre en évidence le signal large caractéristique de la molécule H_2O en réseau rigide tant que la pression n'atteint pas quelques torr. Nous pensons que ceci est dû à la largeur même de cette raie qui la rend pratiquement indétectable tant que la concentration n'est pas importante. Les expériences de refroidissement de l'échantillon ne semblent donc concluantes que dans le cas où cette raie large est visible (voir l'étude de l'eau de constitution de l'alumine gamma) .

Gel Si₅₀₀

Nous avons représenté sur la figure V-10 les courbes enregistrées, sur le tableau V-2 et les figures V-11 et 11' les valeurs de ΔH et de la hauteur. Hormis une rapide et légère décroissance au tout début de l'adsorption, la largeur du signal R.M.N. reste constante quand le rapport p/p_0 varie de 0 à 0,04. Elle décroît ensuite quand cette pression relative augmente. La hauteur du signal croît par contre de façon monotone dans tout l'intervalle $0 < p/p_0 < 1$.

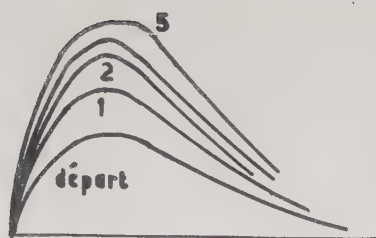
Nous constatons que nous ne retrouvons pas après hydratation de Si_{500} les largeurs de raies relativement importantes de l'échantillon Si_{150} . Nous en déduisons que la désorption de l'eau de constitution à 500°C sous vide n'est pas réversible. L'état de l'eau pour une concentration donnée doit donc différer pour ces deux solides.

Nous avons reporté figure V-12 la variation de l'intégrale du signal d'absorption R. M. N. en fonction de la pression de vapeur d'eau, et l'isotherme d'adsorption déterminée par gravimétrie, en choisissant les unités de telle sorte que les deux courbes coïncident dans la partie BC. Nous constatons que pour une pression de vapeur d'eau supérieure à 1,7 torr, ces courbes ne sont plus superposées. (Elles semblent ne pas l'être non plus dans la partie AB ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 0,5$ torr) ; dans ce cas cependant la différence entre les deux ordonnées pour une même pression est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales). Ceci prouve que pour des pressions supérieures à 1,7 torr, l'adsorbat se trouve sous au moins deux phases. L'application de la transformation (L) aux signaux enregistrés a effectivement permis de vérifier que ceux-ci doivent être considérés comme la résultante de deux composantes dès que la pression de vapeur d'eau est supérieure à 1,7 torr. La variation de la largeur de ces deux composantes en fonction de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (figure V-13) comparée à celle de la largeur moyenne montre qu'en fait, cette raie fine apparaît pour des pressions inférieures à 1,7 torr. La largeur moyenne commence en effet à décroître dès que la pression atteint 1,2 torr alors que la largeur de la composante large reste constante dès que $p_{\text{H}_2\text{O}}$ est supérieure à 0,5 torr. On en déduit de plus que la largeur de la composante fine doit décroître dans l'intervalle de pression 1,2-1,7 torr, avant de prendre sa valeur limite 0,08 gauss indépendante du rapport p/p_0 . L'étroitesse de ce signal prouve alors que la phase correspondante est voisine de l'état liquide.

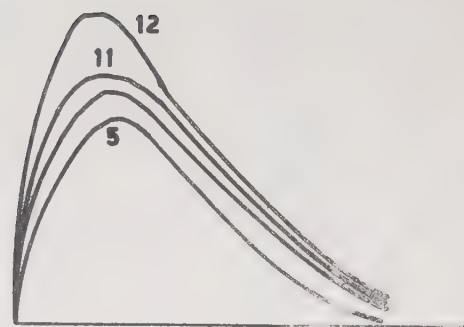
La figure V-13 montre que la largeur du signal enregistré décroît au début de l'adsorption. Puisque ce signal n'est formé que de la composante large, on en déduit que le champ local moyen des protons de l'eau de constitution de Si_{500} est alors légèrement atténué par effet de mouvement, donc que l'eau s'adsorbe au voisinage des hydroxyles ou sur ces groupements.

Si on réalise les expériences de R. M. N. à la fréquence de 100 MHz, on constate que l'évolution du signal en fonction de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ est différente de celle enregistrée à 56,4 MHz.*

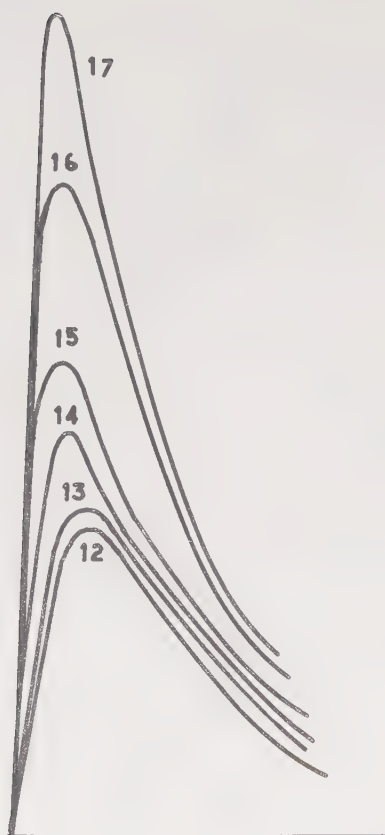
* Nous remercions Monsieur PROCTOR, Directeur du Laboratoire VARIAN à ZURICH, qui nous a permis de réaliser ces expériences sur son spectromètre HR 100.



Echantillons de départ à 5



Echantillons 5 à 12



Echantillons 12 à 17

FIGURE- V - 10

Forme des spectres des échantillons Si₅₀₀

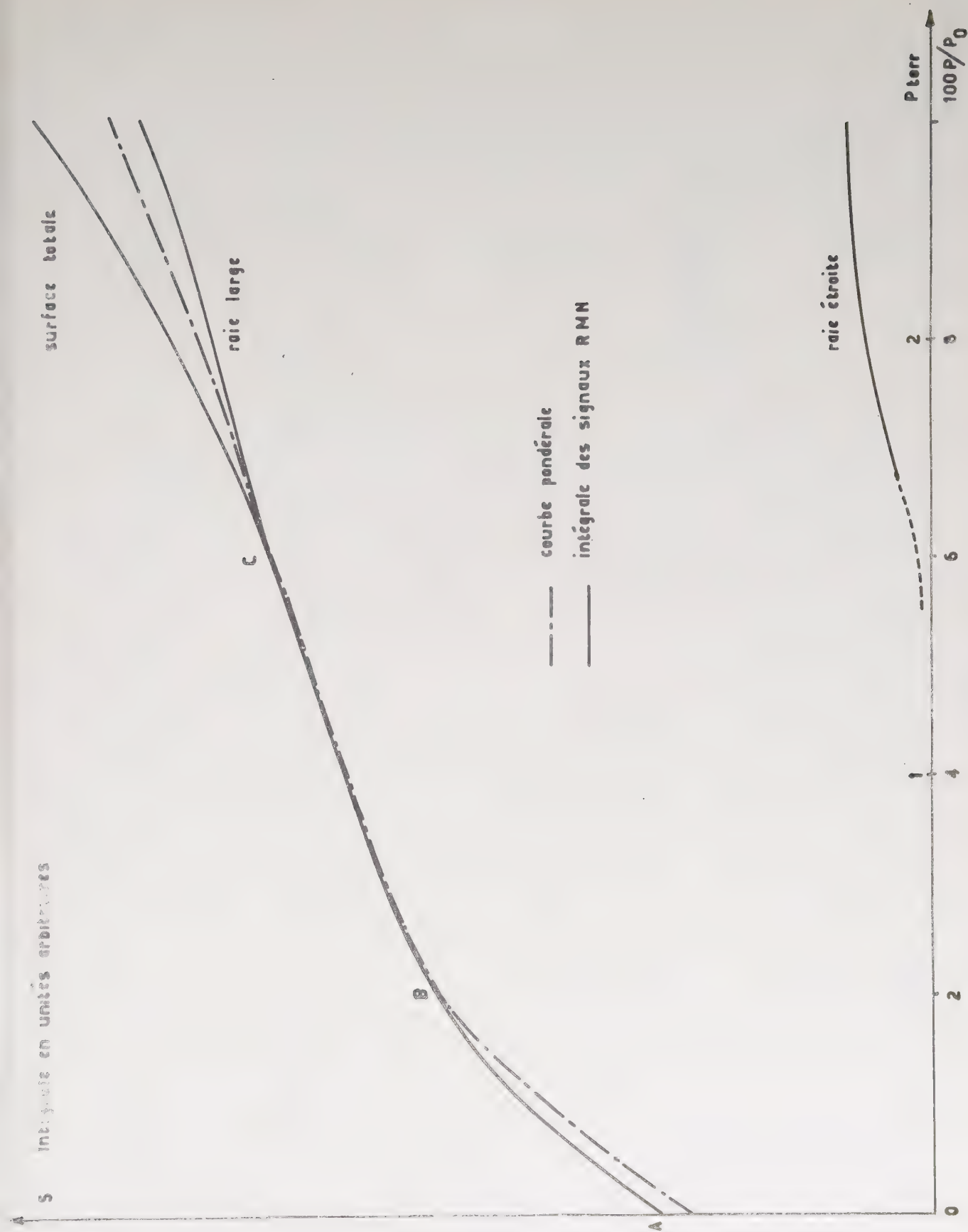


FIGURE 12.12

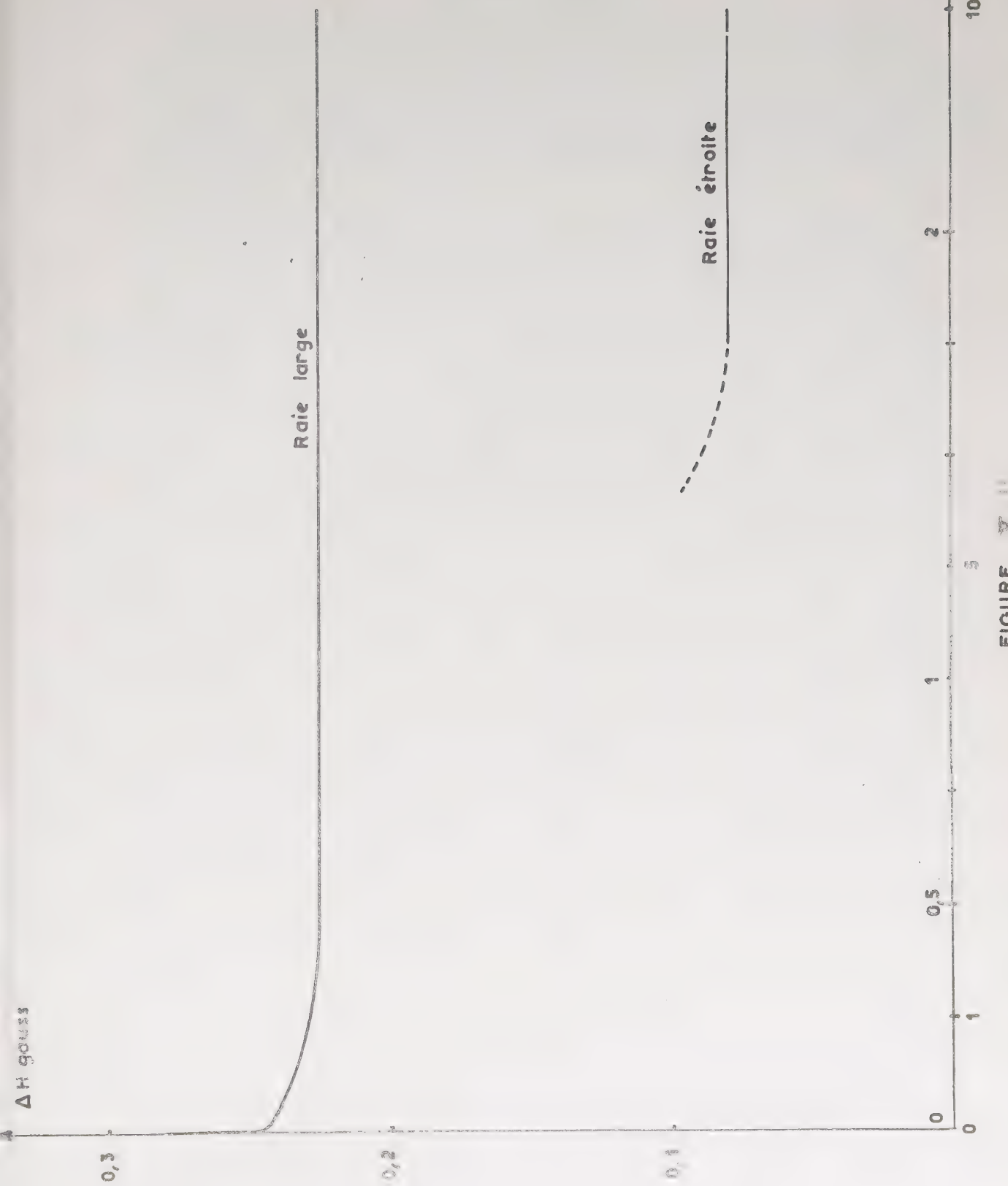


FIGURE 3

TABLEAU V-2

Caractéristiques des spectres de Si₅₀₀ après adsorption d'eau

numéro échantillon	pression H ₂ O (torr)	% eau adsorbée (pondéral)	hauteur maximale	largeur ΔH (gauss)
départ	0	0	15	0,28
1.	0		20	0,25
2	0,05	0,8	25	0,24
3	0,1	1	25	0,23
4	0,15	1	25	0,23
5	0,2	1	30	0,23
6	0,25	1,1	30	0,23
7	0,3	1,1	30	0,23
8	0,35	1,1	30	0,23
9	0,4	1,1	30	0,23
10	0,45	1,2	35	0,23
11	0,55	1,2	35	0,24
12	1,1	1,5	40	0,23
13	1,1	1,5	45	0,23
14	1,7	1,9	55	0,18
15	1,7	1,9	60	0,17
16	2,3	2,3	85	0,15
17	2,7	2,6	110	0,13

TABLEAU V-3

Evolution des signaux de Si_{500} en fonction du temps

temps(minutes)	Signal enregistré	
	$\Delta H(\text{milligauss})$	hauteur (unités arbitraires)
0 (avant introduction)	160	
10	114	163
30	114	172
50	123	173
80	133	173
200	142	168
370	142	165

La figure V-14 représente les spectres enregistrés à 100 MHz pour Si_{500} (courbe a) et après adsorption aux pressions relatives p/p_0 de 0,024 ; 0,04 et 0,16 (courbes b, c et d). Elle montre que le signal à 100 MHz s'élargit légèrement par rapport à celui caractéristique de l'eau de constitution seule. Or l'interaction spin-spin est indépendante du champ magnétique appliqué. On ne peut donc expliquer ce dernier résultat que par un élargissement de la raie dû à un déplacement chimique, proportionnel au champ directeur H_0 . Ce déplacement traduit le fait que l'adsorption d'eau a lieu sur des sites de nature différente, sans qu'il soit possible par cette technique de préciser celle-ci.

Nous avons d'autre part suivi par R. M. N. à 56,4 MHz la cinétique d'adsorption de H_2O sur Si_{500} , pour une pression initiale de quelques torrs. Le tableau V-3 résume l'évolution des enregistrements en fonction du temps. Nous constatons que la largeur du signal diminue brusquement lors de l'introduction de la vapeur d'eau, puis croît et tend vers la valeur limite de 0,14 gauss. La hauteur, au contraire, passe par un maximum. La séparation des composantes par application de la transformation (L) (figure V-15) montre que celles-ci ont des largeurs constantes dans le temps, voisines des valeurs limites signalées ci-dessus (0,22 et 0,09 gauss). Mais nous constatons de plus que la hauteur relative des deux composantes varie. Au début de l'adsorption, la composante fine est prépondérante. Puis son intensité relative décroît alors que celle de la composante large augmente. L'adsorption de la phase deux caractérisée par la raie fine est donc très rapide, la formation de la phase un (raie large) étant beaucoup plus lente. Ce résultat semble prouver qu'il y a une chimisorption sur le solide, sans que l'on puisse cependant discerner l'état de l'eau dans cette phase. On peut seulement préciser, par comparaison avec Si_{150} que l'augmentation de la concentration en OH ne doit pas être très importante puisque le champ local H_L pour cette phase reste assez faible.

Gel Si_{800}

Les enregistrements présentent un rapport signal sur bruit de l'ordre de un tant que la pression de vapeur d'eau est inférieure à 0,2 torr. Nous n'avons donc pu étudier l'adsorption de H_2O que pour des pressions supérieures à cette valeur. Les figures V-16 et 16' et le tableau V-4 montrent que la largeur du signal décroît légèrement au début de l'adsorption. Elle reste ensuite égale à 0,16 gauss tant que la pression relative est inférieure à 0,25, puis décroît de façon monotone avec l'augmentation de pression jusqu'à la valeur limite 0,08 gauss quand p/p_0 tend vers un.

TABLEAU V-4

Caractéristiques des spectres de Si_{800} après adsorption d'eau

numéro échantillon	pression H_2O (torr)	% eau adsorbée (pondéral)	hauteur maximale	largeur ΔH (gauss)
départ	0	0	-	0,23 (?)
1	0,2	1,1	4	0,18
7	0,4	1,3	5	0,17
11	0,7	1,6	5,5	0,17
14	1,1	1,8	6,5	0,17
16	1,5	1,9	7,5	0,16
18	1,7	1,9	8	0,16
22	2,4	2	9	0,16
28	3,45	2,3	11	0,16
33	4,6	2,7	16	0,16
36	5,5	3,2	24	0,16

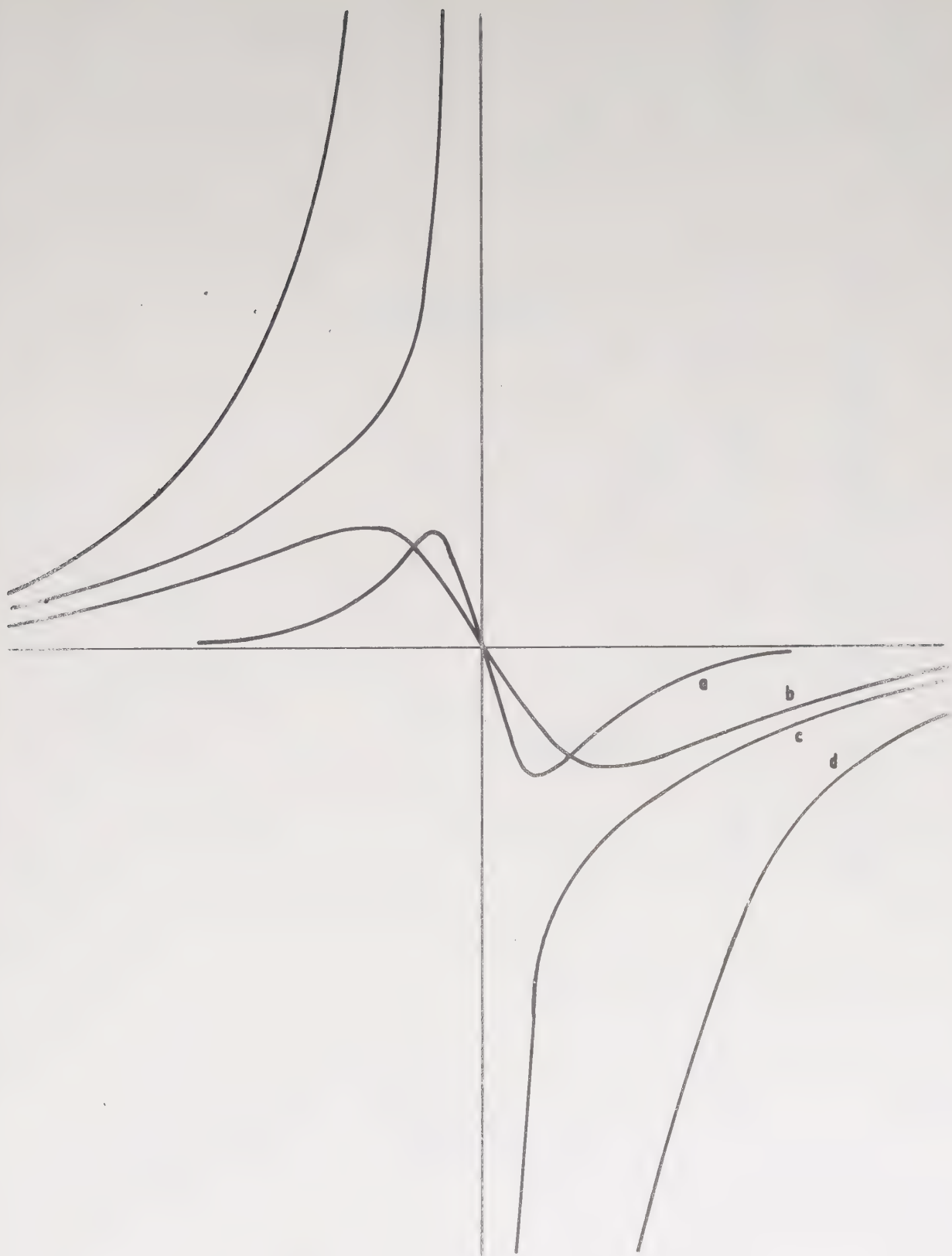


FIGURE. X . 14 $Si_{500}(100 \text{ MHz})$

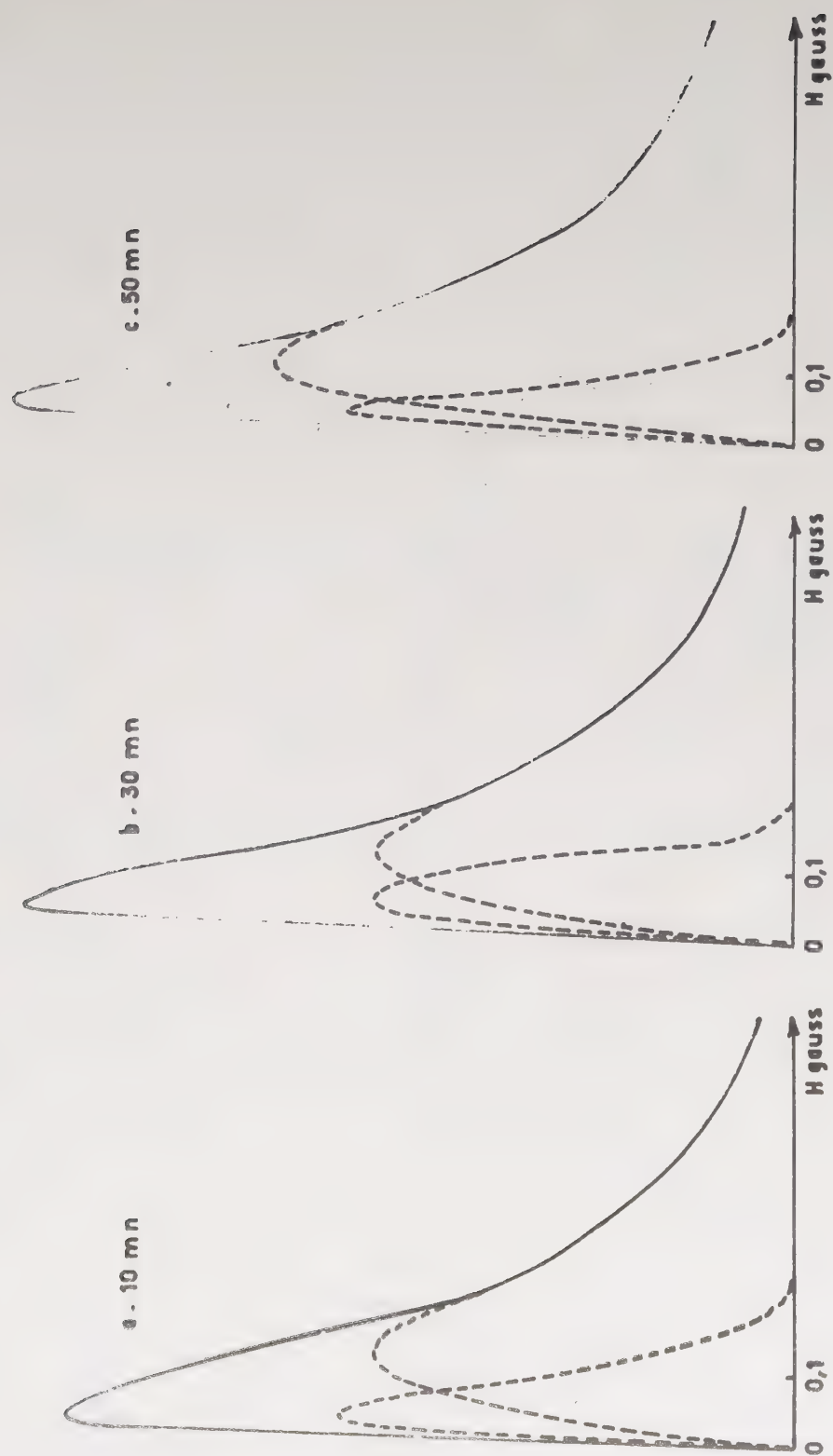


FIGURE. V. 15

Evolution du signal de Si_{500} en fonction du temps

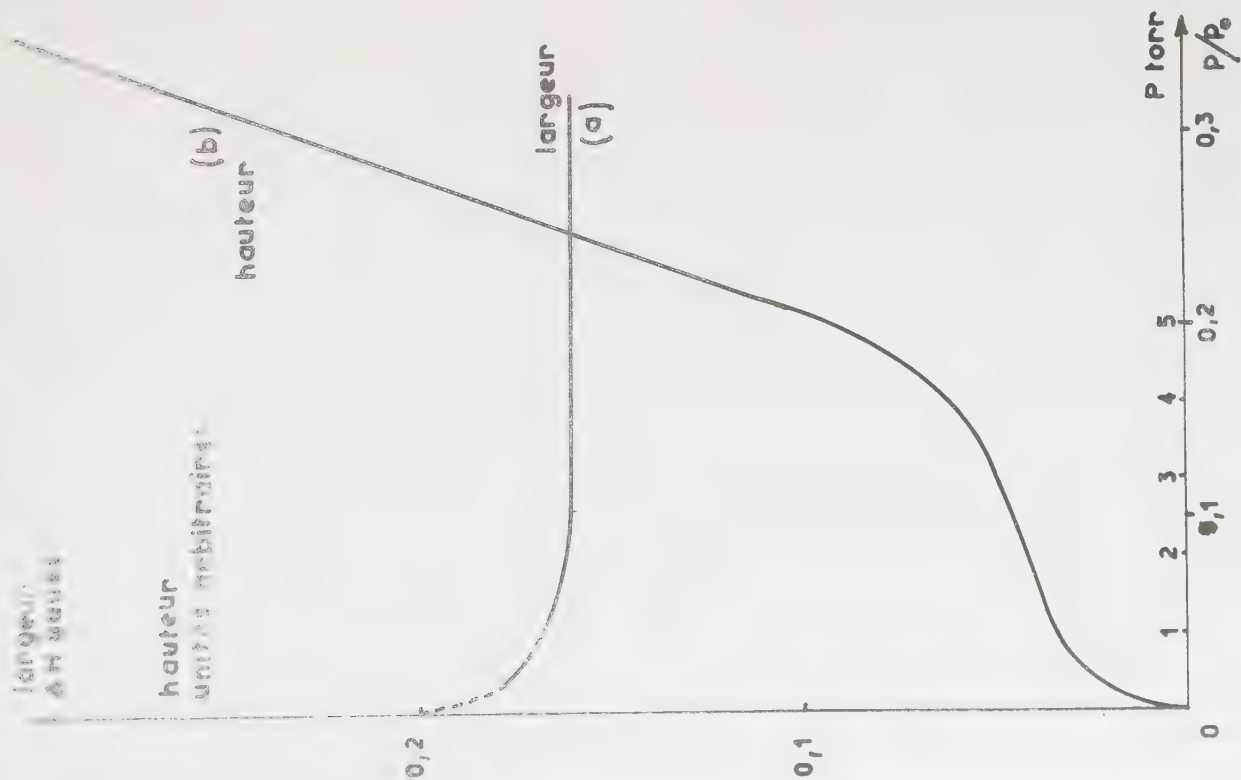


FIGURE. V.16

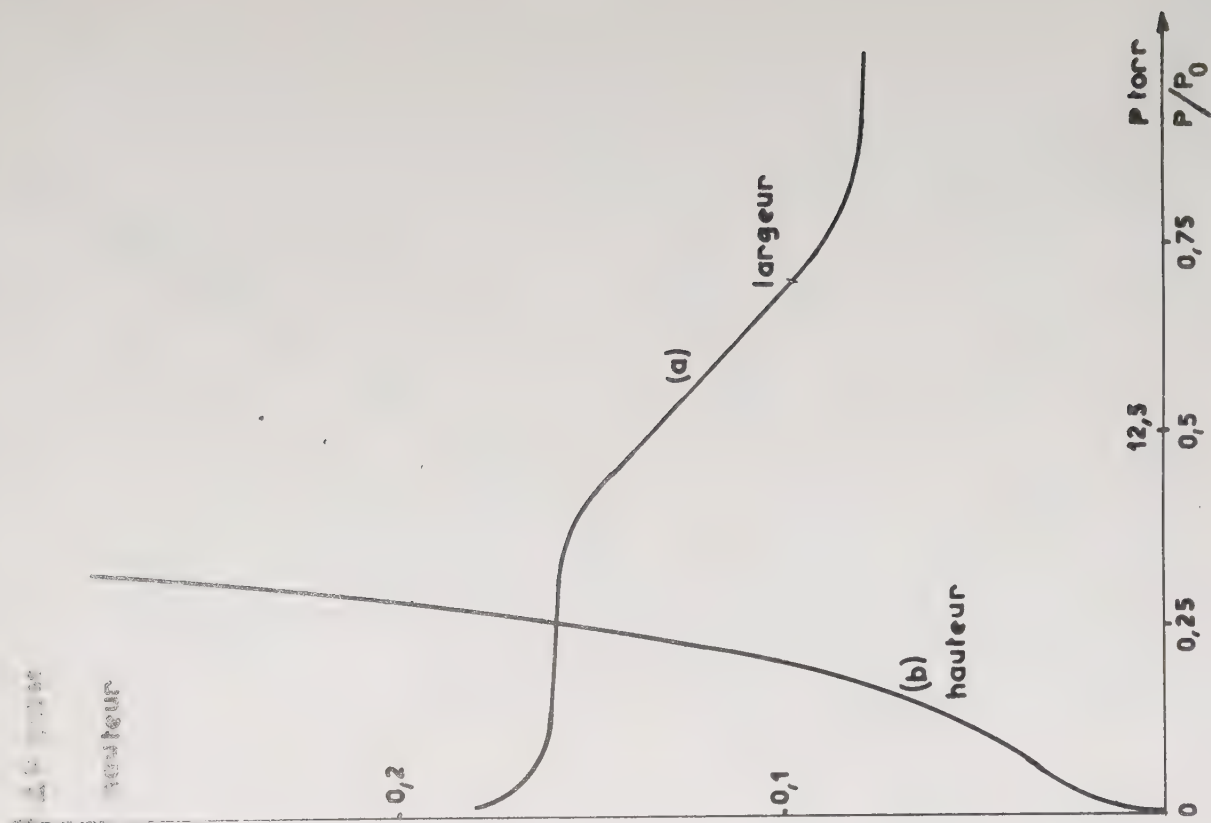


FIGURE. V.16'

(a) Intégrale en unités arbitraires
(b) Isotherme d'adsorption

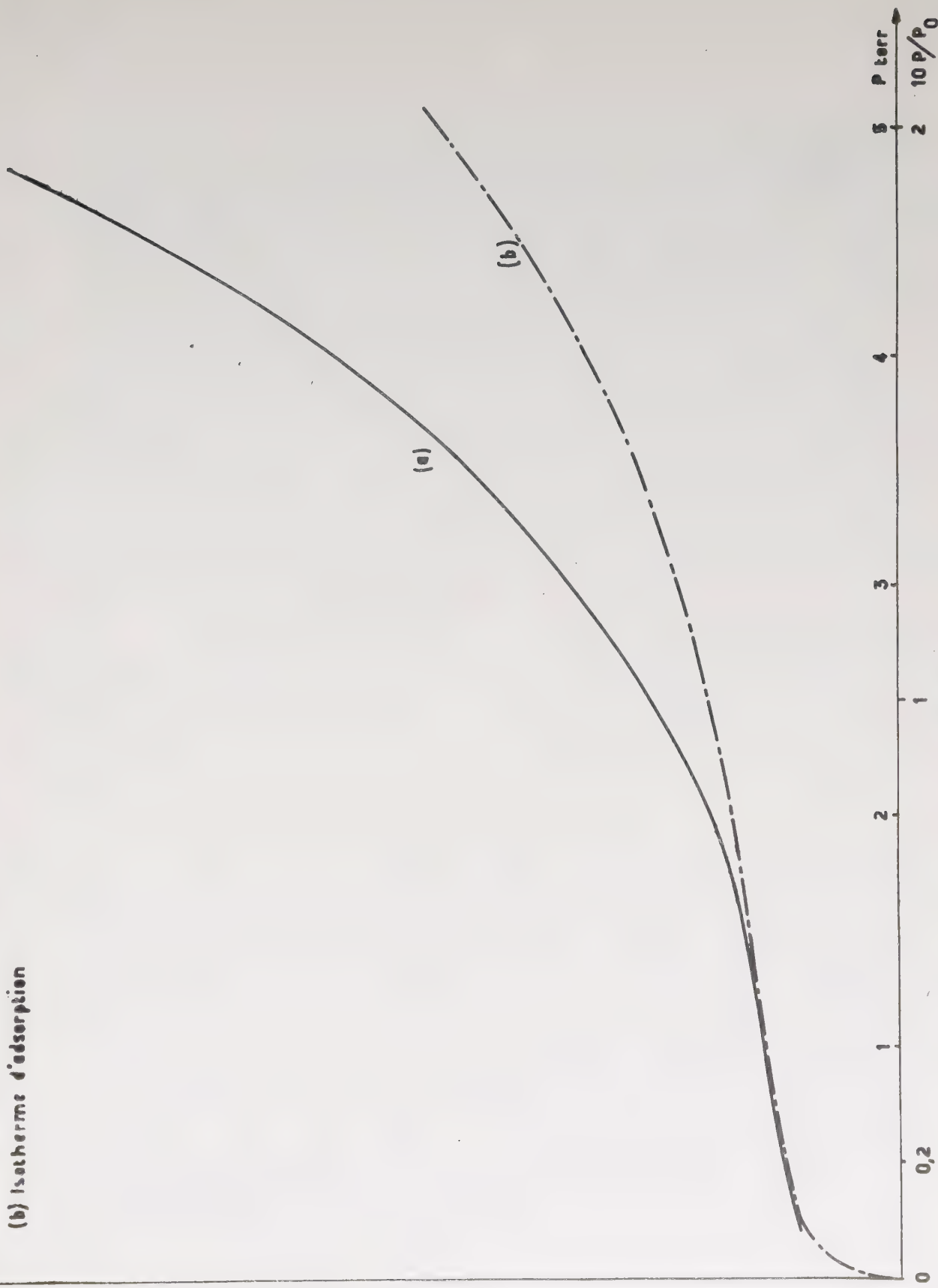


FIGURE 17

Dans le domaine de pression où la largeur reste constante ($p/p_0 < 0,25$) l'évolution de la hauteur du signal est semblable à celle de son intégrale. Nous avons porté (figure V-17) les valeurs de celle-ci (courbe a) et l'isotherme d'adsorption gravimétrique (courbe b) en choisissant les unités de telle sorte que ces deux courbes coïncident dans leur première partie. Nous constatons que ces dernières ne sont plus superposées dès que la pression d'équilibre est supérieure à 1,8 torr. Comme pour les échantillons précédents, nous pensons que ceci est dû au fait que l'eau adsorbée se trouve alors sous deux phases. L'application de la transformation (L) aux courbes enregistrées montre que ces dernières sont lorentziennes; mais il est impossible par cette méthode de séparer ces signaux en plusieurs composantes. Ceci est dû vraisemblablement au fait que les largeurs des raies caractéristiques de ces deux phases sont voisines. Mais on ne peut préciser, comme pour les échantillons précédents, si la phase formée en partie par l'eau de constitution de l'échantillon conserve son individualité pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à 1,7 torr.

On peut seulement signaler qu'au début de l'adsorption, l'interaction moyenne des protons de l'eau de constitution est affaiblie par effet de mouvement dû à la présence de l'eau adsorbée. De plus celle-ci doit se trouver essentiellement sous forme moléculaire.

Adsorption sur l'alumine gamma

Nous avons vu chapitre IV que le champ local H_L moyen des protons de l'eau de constitution est de l'ordre du gauss quelle que soit la température de traitement du solide. La largeur de la raie d'absorption doit donc être voisine de cette valeur. Par suite de la largeur et de la faible intensité du signal d'absorption, nous n'avons pu enregistrer celui relatif à Al_{150} , avec de grandes difficultés, qu'en utilisant un champ de modulation d'amplitude un gauss, c'est-à-dire en augmentant artificiellement sa largeur réelle. Avec une telle amplitude du champ de modulation, le signal de l'eau adsorbée, en général plus étroit que celui de l'eau de constitution, aurait donc été très déformé et par suite inutilisable. Avec un champ de modulation de 0,1 gauss, compatible avec la largeur réelle du signal, ce dernier est perdu dans le bruit de fond. Il nous a donc été impossible d'étudier l'adsorption de l'eau sur l'alumine gamma, en R. M. N., sur le mode absorption.

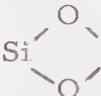
CONCLUSION

L'étude par R. M. N. de l'eau adsorbée sur les gels de silice traités sous vide à différentes températures comprises entre 150° et 800°C nous a permis d'aboutir à certaines conclusions.

Pour un échantillon donné, l'évolution de l'intégrale des signaux enregistrés en fonction de la pression de vapeur d'eau, comparée à l'isotherme d'adsorption déterminée par gravimétrie montre que pour des pressions d'équilibre suffisantes (de l'ordre de deux torrs) cette eau adsorbée se trouve sous plusieurs états. L'application de la transformation (L) permet de penser qu'elle existe essentiellement sous deux phases, quelle que soit la température initiale de traitement de l'échantillon; la première, relativement très liée au solide, semble se trouver dans un état voisin de celui de l'eau de constitution; la seconde est très proche de l'état liquide.

A partir de l'encombrement théorique d'une molécule d'eau et de la surface spécifique de l'échantillon, il est possible de calculer la quantité d'eau adsorbée nécessaire à l'obtention d'une couche monomoléculaire, donc la pression d'équilibre correspondante. Nous avons constaté que la seconde phase apparaît toujours pour des pressions de vapeur d'eau très inférieures aux valeurs déterminées ci-dessus. Les différentes couches adsorbées se forment donc de façon statistique, vérifiant ainsi les hypothèses de la théorie de l'adsorption.

Les résultats précédents ont montré que l'élimination de l'eau de constitution du gel de silice est irréversible dès que la température de traitement de celui-ci atteint 500°C. De même l'état de l'eau adsorbée dépend non seulement de la pression d'équilibre, mais encore du traitement thermique du gel. Il semble en effet que la phase adsorbée la plus liée à la surface de Si₁₅₀ se trouve en partie sous forme de OH, donc qu'il y ait création, lors de l'adsorption, de groupements hydro-

xyles par rupture de liaisons siloxanes - Si  - Si - vraisemblablement

formées lors de la déshydratation. Pour Si₅₀₀, nous n'avons pas observé d'augmentation de l'interaction spin-spin au début de l'adsorption. Mais l'étude à 100 MHz montre que les premières quantités d'eau adsorbée sur cet échantillon se fixent sur des sites différents. Ce résultat permet encore d'envisager la rupture de certaines liaisons Si - O - Si avec formation de OH. Vu la faible largeur des signaux R. M. N. correspondants, cette dernière possibilité semble exclue dans le cas de Si₈₀₀.

Il semble donc qu'il soit d'autant plus facile de former ces hydroxyles que la température à laquelle a été porté le gel est plus faible. On peut interpréter ce résultat en disant que les liaisons Si - O - Si créées par déshydratation sont d'autant plus stables que la température de traitement thermique du solide a été plus élevée.

Nous avons vu que le signal de l'eau de constitution et celui attribué à la phase la plus proche de la surface du solide ont sensiblement même largeur. La décroissance de celle-ci en fonction de la température de traitement du gel traduisait dans l'étude de l'eau de constitution une diminution de l'interaction spin-spin des protons des groupes OH par suite de la déshydratation. Pour les faibles valeurs de p_{H_2O} les isothermes d'adsorption montrent que les quantités adsorbées par Si₅₀₀ et Si₈₀₀ sont voisines. La diminution de la largeur de la composante large en fonction de la température de traitement ne peut donc traduire qu'un affaiblissement de l'interaction entre la phase la plus liée au solide et celui-ci.

L'évolution de l'intégrale des deux composantes large et étroite en fonction de la pression de vapeur d'eau montre que l'on peut considérer l'isotherme d'adsorption comme la résultante de deux courbes, chacune d'elles se rapportant à une phase. La première, correspondant à l'eau la plus liée au solide, peut être représentée par l'isotherme de LANGMUIR (ou type I de la classification de BRUNAUER). La seconde, du type III de cette classification, est caractéristique de la phase formée par les couches adsorbées autres que celle directement liée au solide. L'évolution des diverses composantes des signaux enregistrés montre que ces différentes phases gardent leur individualité, tout au moins dans le domaine de pression où il a été possible de séparer ces composantes.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les recherches de ces dernières années ont montré le rôle important que l'on doit attribuer à l'eau et spécialement à l'eau de constitution dans le comportement physicochimique des oxydes à grande surface spécifique, en particulier lors de leur utilisation en catalyse hétérogène. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude par résonance magnétique nucléaire de l'eau de constitution d'un gel de silice (xérogel) et d'une alumine gamma.

EAU DE CONSTITUTION

Par suite de la faible concentration en eau de constitution et de la valeur relativement importante du temps T_1 de relaxation spin-milieu des protons, les signaux de résonance magnétique nucléaire enregistrés sur le mode absorption sont en général très faibles et ne permettent pas de faire une étude systématique de cette eau. C'est pourquoi nous avons été amené à utiliser une méthode particulière de détection de la résonance, en réglant le spectromètre sur le mode dispersion, en champ radiofréquence élevé. Lors de l'enregistrement des signaux, un champ magnétique sinusoïdal, de période $T_m = 2\pi/\omega_m$ est superposé au champ directeur H_0 . Suivant les valeurs relatives de T_m et T_1 , trois types de courbes peuvent être obtenues. En effet, suivant que le produit $\omega_m T_1$ est très inférieur ou très supérieur à un, le spectre a soit la forme de la dérivée du signal classique de dispersion, soit celle d'une courbe dite en M. Si $\omega_m T_1 \neq 1$, le spectre a une allure intermédiaire des deux types limites précédents. Nous avons donné dans chaque cas une méthode de calcul des paramètres nucléaires.

Les résultats théoriques précédents appliqués à l'étude de l'eau de constitution d'un xérogel de silice P et d'une alumine gamma montrent que la répartition des protons sur la surface des deux solides est différente.

L'alumine gamma traitée à 150°C sous vide est recouverte principalement de molécules H_2O possédant un mouvement de rotation rapide autour de leur axe de symétrie. Lorsque la température de traitement atteint 250°C, l'eau de constitution se trouve surtout sous forme de groupes OH

très rapprochés les uns des autres et en forte interaction, les protons de ces hydroxyles pouvant sauter d'un site à l'autre. Nous n'avons cependant pas pu différencier par résonance magnétique nucléaire l'eau superficielle de celle située à l'intérieur du solide.

Au contraire, l'eau de constitution superficielle du xérogel P traité sous vide à 150°C se trouve presque exclusivement sous forme d'hydroxyles. La distance moyenne entre ces groupes augmente avec la température de déshydratation. La diminution des interactions dipolaires qui en résulte semble en accord avec l'accroissement du temps de relaxation spin-milieu T_1 correspondant. Cependant l'échantillon traité sous vide à une température comprise entre 400° et 500°C semble présenter une évolution particulière que nous n'avons pas pu expliquer. La forme lorentzienne des courbes d'absorption et le faible élargissement des signaux enregistrés à basse température montrent qu'il existe, quelle que soit la température de traitement initial du gel, un changement de sites des protons; mais ce dernier a lieu avec une fréquence relativement faible.

Ces résultats ont permis de préciser ceux obtenus par hydrolyse du diborane. La présence d'eau moléculaire sur la surface de l'alumine gamma traitée à 150°C sous vide explique la valeur 2 du rapport $R = H_2/B_2H_6$ du volume d'hydrogène dégagé à celui du diborane consommé. Mais nous pensons que la valeur $R = 2$ trouvée aussi pour les échantillons Al_{250} , Si_{150} et Si_{250} est due principalement à l'existence de groupements hydroxyliques très rapprochés qui se comportent vis à vis du diborane comme une molécule d'eau.

Lorsque la température de traitement croît de 150° à 800°C, le taux de recouvrement en OH de la surface du xérogel de silice diminue de 50 à 18 % de telle sorte qu'il existe constamment un gradient de répartition de ces hydroxyles; mais la déshydratation a lieu de façon homogène (figure VI-1 a), comme le montre la décroissance régulière de l'interaction moyenne spin-spin. Dans le cas de l'alumine gamma, au contraire, les protons sont répartis par plages, l'interaction spin-spin dans chacune d'elles étant importante; par contre certaines parties de la surface peuvent être anhydres. La déshydratation est très inhomogène, de telle sorte que l'interaction moyenne protonique reste constante. On peut décrire cette évolution en admettant que l'élimination de l'eau de constitution se poursuit plage par plage.

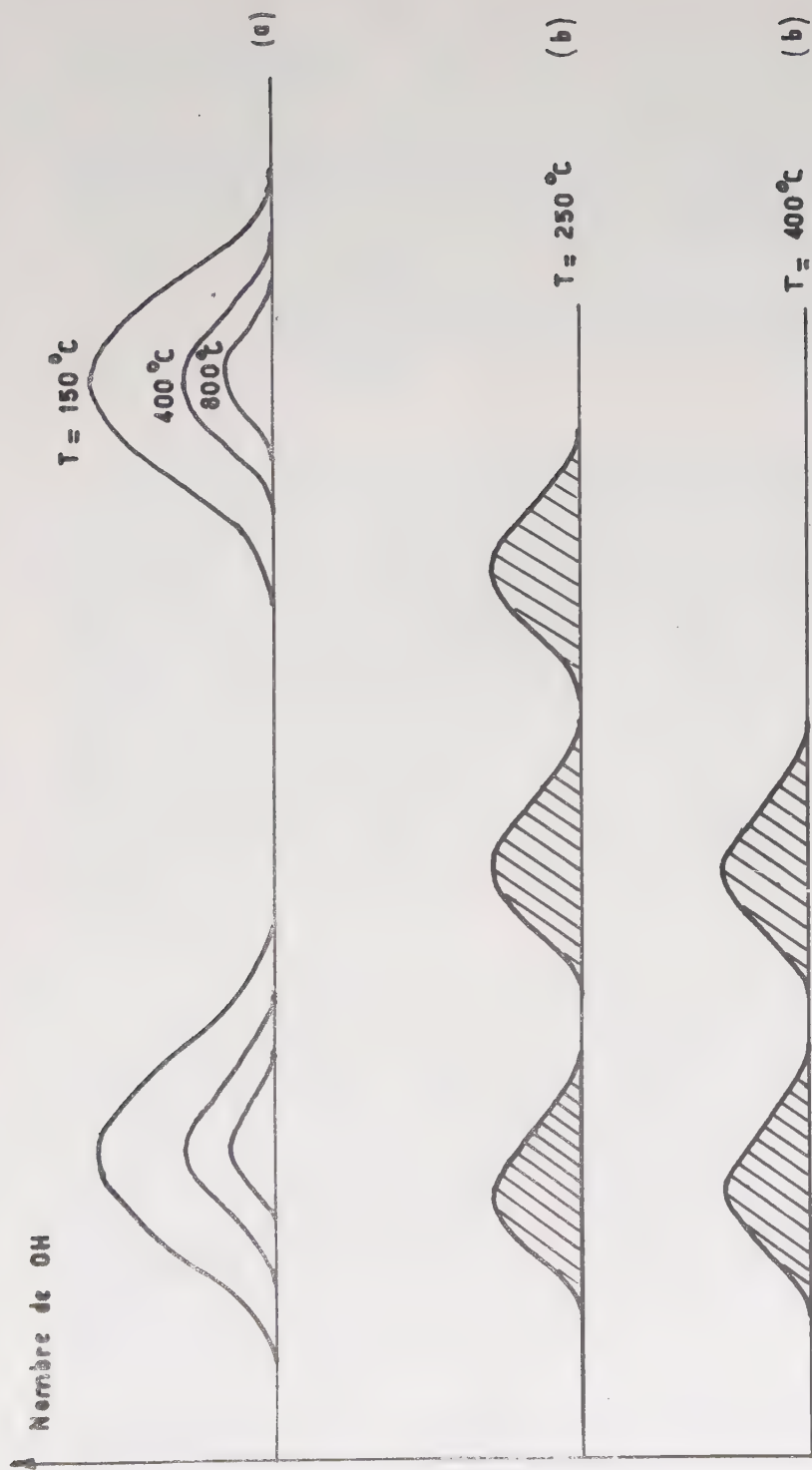


FIGURE. VI.1
 Déshydratation en fonction de la température de traitement T :
 a) du xérogel P
 b) de l'alumine γ

EAU ADSORBÉE

L'eau de constitution située à la surface des masses de contact est d'une importance primordiale en catalyse hétérogène. Cependant, l'évolution des réactions peut être modifiée si ces dernières se produisent en présence de vapeur d'eau ; celle-ci, en s'adsorbant sur ces solides, peut en effet changer l'état de leur surface. C'est pourquoi nous avons essayé de déterminer par résonance magnétique nucléaire la nature de l'eau adsorbée sur les gels de silice traités sous vide à 150°, 500° et 800°C.

Les spectres enregistrés étant généralement formés de la superposition de deux raies de largeurs assez différentes, nous avons été amené auparavant à étudier les moyens de séparation de ces deux composantes. Lorsque la courbe large est du type GAUSS ou LORENTZ, un changement de variables permet d'obtenir une transformée linéaire du spectre enregistré. Celle-ci permet alors de séparer les diverses composantes du signal, de reconnaître leur nature gaussienne ou lorentzienne et de déterminer les paramètres nucléaires en relation avec chacune d'elles. Lorsque la courbe large n'est pas représentative d'une des deux fonctions simples précédentes nous avons supposé qu'elle pouvait alors être considérée comme un cas intermédiaire de ces deux cas limites, et donné un procédé permettant d'obtenir par identification ces mêmes renseignements.

L'application des méthodes précédentes nous a permis de montrer que l'eau adsorbée sur les gels de silice se trouve généralement sous deux phases : la première est relativement très liée au solide, la seconde proche de l'état liquide. Pour les températures de traitement relativement faibles, les premières quantités d'eau adsorbée peuvent se trouver sous forme moléculaire ou sous forme OH, ces groupements étant créés par rupture de certaines liaisons Si - O - Si. Pour les échantillons traités à plus haute température, cette dernière possibilité semble exclue. Ceci nous montre que les liaisons Si - O - Si créées, déshydratation du solide sont d'autant plus stables que la température de chauffage a été plus élevée.

L'existence de ces deux phases et l'évolution des composantes de résonance magnétique nucléaire correspondantes nous a permis de considérer l'isotherme d'adsorption comme la résultante de deux isothermes élémentaires : la première, du type I de la classification de BRUNAUER correspond à l'eau la plus liée au solide ; la seconde, du type III de cette même classification, est caractéristique des couches

autres que celle directement en relation avec la surface.

Enfin, l'évolution de la composante large avec la température de traitement du gel traduit le fait que l'interaction entre l'eau adsorbée et la surface du solide est d'autant plus faible que celui-ci a été traité à une température plus élevée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - LECOMTE, J. Chim. Phys. 50 (1953)
- 2 - BARRER, 16ème congrès international de chimie pure et appliquée,
Paris 1957. Conférence plénière p. 113, Birkhauser
Verlag Basel
- 3 - FORD, RICHARD, Chem. Soc. 3870-3874 (octobre 1956)
- 4 - HAGIWARA, SAITO , Bull. Chem. Soc. Japan 33 , 10, 1463-1464(1960)
- 5 - KAKIUCHI, SHONO, KOMATSU, KIGOSHI, J. Phys. Soc. Japan 7 , 1,
102-106 (1962)
- 6 - KAKIUCHI, KOMATSU, J. Phys. Soc. Japan 7 , 4, 380-382 (1952)
- 7 - KROON, VAN DER STOPE, Nature 183, 944-945 (avril 1959)
- 8 - MARIČIĆ, SMITH , J. Chem. Soc. 886-891 (février 1958)
- 9 - O'REILLY, Bull. Amer. Phys. Soc. 3 , série 2, 2, 143-144 (1958)
- 10 - PAKE , J. chem. Phys. 16, 4, 327-336 (1948)
- 11 - PORTE, GUTOWSKY, HARRIS, J. chem. Phys. 34, 1, 66-71 (1961)
- 12 - PORTE, GUTOWSKY, BOGGS , J. chem. Phys. 36, 7, 1695-1699(1962)
- 13 - PORTE, GUTOWSKY, BOGGS, J. chem. Phys. 36, 7, 1700-1703(1962)
- 14 - RICHARDS, SMITH, Trans. Faraday Soc. 47, 7, 1261-1274 (1951)
- 15 - SAITO, Bull. chem. Soc. Japan 33, 11, 1626-1627 (1960)
- 16 - SAITO, Bull. chem. Soc. Japan 34, 6, 757-760 (1961)
- 17 - SAITO, Bull. chem. Soc. Japan 34, 10, 1454-1457 (1961)
- 18 - SMITH, RICHARDS, Trans. Faraday Soc. 48, 1, 307-315 (1952)
- 19 - BLOEMBERGEN, Physica 16 , 2, 95-112 (1950)
- 20 - GORTER , Rev. mod. Phys. 25, 1, 332-337 (1953)
- 21 - HIRAHARA, MURAKAMI, J. Phys. Soc. Japan 11, 3, 239-244(1956)
- 22 - ITOH, KUSAKA, KIRIYAMA, IBAMOTO, J. chem. Phys. 21, 1895-1896
(1953)
- 23 - ITOH, KUSAKA, YAMAGATA, IBAMOTO, KANDA, MASUDA,
J. Phys. Soc. Japan 8, 3, 287-292 (1953)

- 24 - ITOH, KUSAKA, YAMAGATA, KIRIYAMA, IBAMOTO, J. phys. Soc. Japan 8 , 3, 293-301 (1953)
- 25 - ITOH, KUSAKA, YAMAGATA, KIRIYAMA, IBAMOTO, Physica 19 , 415-418 (1953)
- 26 - Mc GRATH, SILVIDI, CARROLL, J. chem. Phys. 31, 6, 1444-1449(1959)
- 27 - Mc GRATH, SILVIDI, J. chem. Phys. 33, 3, 644-647 (1960)
- 28 - Mc GRATH, SILVIDI, J. chem. Phys. 37 , 1, 194-195 (1962)
- 29 - PAKE, J. Chim. phys. 50 , 1, 104C-106C (1953)
- 30 - POULIS, Physica 17, 3-4, 392-404 (1951)
- 31 - POULIS, HARDEMAN, Physica 18, 4, 201-220 (1952)
- 32 - POULIS, HARDEMAN, Physica 18, 5, 315-328 (1952)
- 33 - POULIS, HARDEMAN, BOLGER, Physica 18, 6-7, 429-432 (1952)
- 34 - POULIS, HARDEMAN, J. Chim. Phys. 50 , 1, 110C-113C (1953)
- 35 - POULIS, HARDEMAN, Physica 20 , 7-12 (1954)
- 36 - SILVIDI, Mc GRATH, Bull. Amer. phys. Soc. , 4 , 8 , 471 (1959)
- 37 - SILVIDI, Mc GRATH, J. chem. Phys. 32 , 3, 924-926 (1950)
- 38 - SILVIDI, Mc GRATH, J. chem. Phys. 33, 6, 1789-1790 (1960)
- 39 - SPENCE, J. chem. Phys. 23 , 6, 1166 (1955)
- 40 - SPENCE, MULLER, J. chem. Phys. 26 , 3, 706 (1957)
- 41 - SPENCE, MULLER, J. chem. Phys. 29, 4, 961-962 (1958)
- 42 - SOUTIF, AYANT, J. Chim. Phys. 50 , 1, 107C-109C (1953)
- 43 - VAN MEERSSCHE, DEREPEPE, LOBO, Bull. Soc. Chim. 1035-1038
(mai 1962)
- 44 - PRETTRE, IMELIK, BLANCHIN, PETITJEAN, Angew. Chem. 65, 594
(1953)
- 45 - PAPEE, TERTIAN, Bull. Soc. chim. 983 (1955)
- 46 - ROUQUEROL, FRAISSARD, ELSTON, IMELIK, J. Chim. phys. 63, 4,
607-610 (1966)
- 47 - ILER, The colloïd chemistry of silica and silicates, Cornell University
Press (1955)
- 48 - HOLM, BLUE, Ind. Eng. Chem. 43 , 501 (1951)
- 49 - HINDIN, WELLER, Advances in Catalysis 9 , 70-75 (1957)

- 50 - DE BOER, Svensk Kemisk Tidskrift 72 , 2 (1960)
- 51 - DANFORTH, Advances in Catalysis 9 , 558-568 (1957)
- 52 - FRAISSARD, Thèse Paris 1961
- 53 - FRAISSARD, SOLOMON, CAILLAT, ELSTON, IMELIK ,
J. Chim. phys. 676-683 (1963)
- 54 - FRAISSARD, CAILLAT, ELSTON, IMELIK, J. Chim. Phys. 60 ,
1017-1018 (1963)
- 55 - WILLSTÄTER , KRAUT, LOBINGER, Ber. 59 , 435 (1925)
- 56 - WILLSTÄTER , KRAUT, LOBINGER, Ber. 61 , 2280 (1928)
- 57 - WILLSTÄTER , KRAUT, LOBINGER, Ber. 62 , 2027 (1929)
- 58 - WEITZ, FRANCK, SCHUCHARD, Chem. Ztg. 74 , 256 (1950)
- 59 - Mc DONALD, J. phys. Chem. 62 , 1168 (1958)
- 60 - SIDOROW, Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R. 95 , 1235 (1954)
- 61 - HOCKEY, PETHICA, Trans. Faraday Soc. 57 , 2247 (1961)
- 62 - FRIPIAT, UYTTERHOEVEN, J. phys. Chem. 66 , 800 (1962)
- 63 - FRIPIAT, GASTUCHE, BRICHARD, J. Phys. Chem. 66 , 805 (1962)
- 64 - WEYL, New Approach to surface Chemistry and to heterogeneous
Catalysis. Pennsylvania 1951
- 65 - DE BOER, VLEESKENS, Proc. Kon. Ned. Akad. Weten B61, 2 (1958)
- 66 - STRÖBER , Kolloid Z. 147 , 17 (1956)
- 67 - YOUNG, J. Colloid Sci. 13 , 67, (1958)
- 68 - ILIN, KISELEV, KRASILNIKOV, J. Chim. phys. U. R. S. S. 31, 35 (1957)
- 69 - KEITH HALL, LEFTIN, CHESELSKE, O'REILLY, J. Catalysis 2, 6
506-517 (1963)
- 70 - PLANK, Catalysis 1 p 341 (1954)
- 71 - Mc IVER, TOBIN, BARTH, J. Catalysis 2, 6 , 485-497 (1963)
- 72 - EMMET, Catalysis 1 (Reinhold publishing Corporation) p 31 (1954)
- 73 - BRUNAUER, EMMET, TELLER, J. amer. chem. Soc. 60, 303-319 (1938)
- 74 - IMELIK, FRANCOIS-ROSSETTI, Bull. Soc. chim. 24 , 153 (1957)
- 75 - PIERCE, J. phys. chem. 57, 149 (1953)

- 76 - HALSEY, J. chem. Phys. 16 , 931 (1948)
- 77 - SHAPIRO, WEISS, J. phys. Chem. 57 , 219 (1953)
- 78 - NACCACHE, Thèse Paris 1960
- 79 - NACCACHE, FRANCOIS-ROSSETI, IMELIK, Bull. Soc. chim. 404(1959)
- 80 - NACCACHE, IMELIK , Bull. Soc. chim. 553 (1961)
- 81 - BAVEREZ, BASTICK, Bull. Soc. chim. 3226-3235 (1964)
- 82 - FRIPIAT, VAN TONGELEN, J. Catalysis 5 , 1, 158-177 (1966)
- 83 - BLOCH, Phys. Rev. 70 , 460-474 (1946)
- 84 - BLOCH, HANSEN, PACKARD, Phys. Rev. 70 , 474-485 (1946)
- 85 - BLOEMBERGEN, PURCELL, POUND, Phys. Rev. 73 , 679-712(1948)
- 86 - REDFIELD, Phys. Rev. 98 , 6, 1787-1809 (1955)
- 87 - SOLOMON, EZRATTY, Phys. Rev. 127 , 1, 78-87 (1962)
- 88 - NAGASAWA, J. Phys. Soc. Japan 20 , 10, 1808-1813 (1965)
- 89 - VAN VLEK, Phys. Rev. 74 , 9, 1168-1183 (1948)
- 90 - ANDREW, Phys. Rev. 91 , 425 (1953)
- 91 - ABRAGAM, Les principes du magnétisme nucléaire. Bibliothèque
des Sciences et Techniques nucléaires (Saclay) et
Presses Universitaires de France (Paris) (1961)
- 92 - DEMARQUAY, FRAISSARD, J. Chim. Phys. 63 , 9, 1156-1158(1966)
- 93 - ANDERSON, Phys. Rev. 102 , 151 (1956)
- 94 - POWLES, Brit. J. Applied Phys. 9 , 7, 299-300 (1958)
- 95 - FRAISSARD, IMELIK, J. Chim. phys. 59 , 415-418 (1962)
- 96 - SOLOMON, Phys. Rev. 99 , 560 (1955)
- 97 - ZIMMERMAN, HOLMES, LASATER, J. phys. Chem. 60 , 9, 1157-1161
(1956)
- 98 - ZIMMERMAN, BRITTIN, J. phys. Chem. 61 , 10, 1328-1333 (1957)
- 99 - ZIMMERMAN, LASATER, J. phys. Chem. 62 , 10, 1157-1163 (1958)
- 100 - KVLIVIDZE, IEVSKAYA, EGOROVA, KISELEV, SOKOLOV,
Cinétique et Catalyse 3 , 1, 91-98 (1962)
- 101 - KVLIVIDZE , Conférences Académie Sciences URSS 157 , 1, 158-161(1964)
- 102 - EYRAUD M. Thèse Lyon 1965

TABLE DES MATIERES

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : MATIERES PREMIERES</u>	7
<u>CHAPITRE II : ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION A</u> <u>L'AIDE DE LA REACTION D'HYDROLYSE</u> <u>DU DIBORANE</u>	13
<u>CHAPITRE III : CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE</u> <u>DE CERTAINS SIGNAUX DE R.M.N.</u>	25
A/ Etude des signaux en champ H_1 fort	26
I/ Nature des signaux	26
1/ cas des liquides	26
2/ cas des solides	30
II/ Calcul des paramètres	37
B/ Influence du mouvement des spins sur la forme et sur les moments des courbes d'absorption	44
C/ Détermination des composantes des signaux complexes	49
1/ La raie large a une forme gaussienne	49
2/ La raie large a une forme Lorentzienne	51
3/ Cas général	52
4/ Méthode d'identification	63

<u>CHAPITRE IV : APPLICATION DE LA R. M. N. A L'ETUDE DE L'EAU DE CONSTITUTION DES SOLIDES ACTIFS..</u>	69
A/ Gels de silice	70
I/ Résultats obtenus sur le mode dispersion...	70
1/ Résultats qualitatifs	70
2/ Résultats quantitatifs.....	75
II/ Résultats en absorption R. M. N.	77
III/ Influence de la température d'expérience...	87
IV/ Discussion	88
B/ Alumine gamma	103
1/ Résultats qualitatifs	103
2/ Résultats quantitatifs	103
3/ Influence de la température d'expérience..	107
4/ Discussion	111
 <u>CHAPITRE V : APPLICATION DE LA R. M. N. A L'ETUDE DE L'EAU ADSORBEE SUR LES GELS DE SILICE....</u>	 115
Introduction	117
Technique expérimentale.....	118
Mesures Pondérales	120
Résultats R. M. N. et discussions.....	120
Gel Si ₁₅₀	120
Gel Si ₅₀₀	141
Gel Si ₈₀₀	153
Adsorption sur l'alumine gamma.....	161
Conclusions	162
 <u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	 165
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	173

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PHENOMENES DE DOUBLE RESONANCE

Vu :

Les Membres du Jury,

M. PRETTRE

S. TEICHNER

A. PACAULT

B. IMELIK

J. FRAISSARD

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 4 avril 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

